



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Departamento de Física

# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOBATERIAS A PARTIR DE MATRIZES DE NANO-MICROFIBRAS

Joana Sofia Pereira Neto

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências  
e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa  
para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Biomédica

Orientadora: Professora Doutora Isabel Ferreira

co-Orientador: Professor Doutor João Paulo Borges

**LISBOA**

**2010**

## Agradecimentos

---

Difícilmente será concebível o desenvolvimento de um projecto científico de forma autónoma e desprovida de qualquer colaboração. O trabalho de investigação científica é necessariamente um trabalho de equipa e, muitas vezes, os projectos propostos partem do trabalho concebido por outros para rumarem noutras direcções. O presente trabalho não foi estranho a esta complexidade. Tive o imenso privilégio e orgulho de me envolver neste projecto com a Mestre Ana Baptista e com os meus orientadores Prof. Isabel Ferreira e Prof. João Paulo Borges.

Foram seis meses, ao lado da Ana Baptista, com dias de trabalho intenso, dias onde a ciência não colaborava, dias com pressão e *deadlines*, mas no fim, os que ficam na memória são os momentos de apoio e de convívio. Tive a oportunidade de trabalhar com uma grande profissional e no fim, contar com uma grande amiga.

Todo o trabalho foi realizado no DCM-CENIMAT/I3N pelo que agradeço a disponibilidade quer dos equipamentos quer dos laboratórios, bem como a todos os colegas que de alguma forma me apoiaram.

Agradeço aos meus pais e irmã pelo amor incondicional.

Ao Guilherme, o meu eterno sonhador e cabeça no ar, de quem muito gosto. Muito obrigada pela paciência, compreensão e ajuda.

Por último, agradeço aos meus amigos. Sobretudo, agradeço à Janeca, por ao longo destes cinco anos, ser a irmã, a mãe, e a amiga confidente quando mais precisava.

## Resumo

---

Na vanguarda do desenvolvimento tecnológico impõe-se o desenvolvimento de sistemas inovadores capazes de gerar energia eléctrica e de responder às necessidades relativas de miniaturização da nova geração de biodispositivos electrónicos portáteis, sem fios e auto-suficientes.

O objectivo deste trabalho consistiu na produção e caracterização de um dispositivo electroquímico (biobateria) de espessura reduzida e flexível, capaz de gerar energia eléctrica a partir de fluidos biológicos, como o sangue ou suor.

Parte da investigação incidiu sobre a produção e caracterização da matriz de nano-microfibras de policaprolactona. Esta matriz constitui a base dos dispositivos produzidos. Foi obtida através da técnica de electrofiação, consistindo numa membrana porosa, flexível e com elevada área superficial. Posteriormente, em ambas as faces da membrana foram depositados eléctrodos metálicos pela técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões.

Os estudos realizados, que incluíram a análise do comportamento electroquímico através de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância, revelaram que os dispositivos produzidos apresentam um desempenho que depende do tempo de imersão em fluidos biológicos (como o suor), da espessura da membrana assim como dos materiais empregues na formação dos eléctrodos.

Por último, procedeu-se à demonstração da aplicabilidade do dispositivo produzido colocando-o sobre pele suada e obtiveram-se valores de tensão e corrente promissores que podem levar à aplicação deste dispositivo em *pacemakers*, dispositivos biomédicos auto-alimentados, entre outros.

**Palavras chave:** Biobateria; Policaprolactona; Electrofiação; Fluidos Biológicos; Voltametria Cíclica.

## Abstract

---

At the forefront of technological progress, the development of innovative systems that can generate electrical energy is imposed to meet the needs of miniaturization for the new generation of portable, wireless and self-sustainable electronic biodevices.

The present work consists in the production and characterization of thin and flexible electrochemical devices (bio-batteries), able to generate electrical energy from biological fluids such as blood or sweat.

Part of this research work is focused on the production and characterization of the Polycaprolactone nano/microfibers matrix. This matrix, used as the base for the device production, was obtained through the electrospinning technique. The matrix consists in a porous and flexible membrane with a high surface area. The metal electrodes were deposited on both sides of the membrane by electron beam assisted deposition.

The studies performed, which included the analysis of the electrochemical behavior by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy, revealed that the devices performance depends not only on the time of immersion in biological fluids (for instance sweat), but also on the membrane thickness as well as on the materials used in the electrodes formation.

Finally, the applicability of the produced device was demonstrated. A biobattery was placed in contact with sweated skin and the voltage and current values were measured. The promising results achieved demonstrate the applicability of this device in supplying pacemakers, self-powered biomedical devices, among others.

**Keywords:** Biobattery; Polycaprolactone; Electrospinning; Biological fluids; Cyclic voltammetry.

## Lista de acrónimos e símbolos

---

<b>A</b> Ampere	<b>Mg</b> Magnésio
<b>Ag</b> Prata	<b>m<sub>t</sub></b> Massa da amostra após determinado tempo de imersão
<b>Al</b> Alumínio	<b>NaCl</b> Cloreto de Sódio
<b>AuNiCu</b> Rede metálica de Ouro, Níquel, Cobre	<b>NTC</b> Nanotubos de carbono
<b>Be</b> Número de Berry	<b>p/p</b> Percentagem em peso
<b>C</b> Capacidade	<b>PCL</b> Policaprolactona
<b>C</b> Concentração	<b>PPy</b> Polipirrol
<b>C*</b> Concentração de transição entre o regime diluído e semidiluído	<b>PVD</b> <i>Physical Vapor Deposition</i>
<b>C-E</b> Contra Eléctrodo	<b>R</b> Resistência
<b>CM</b> Cloreto de Metileno	<b>R<sup>2</sup></b> Factor de correlação das variáveis x e y
<b>CuCl</b> Cloreto de Cobre	<b>Ref.</b> Eléctrodo de referência
<b>DMF</b> Dimetilformamida	<b>SEM</b> <i>Scanning Electron Microscope</i> (Microscopia Electrónica de Varrimento)
<b>EBPVD</b> <i>Electron Beam Physical Vapor Deposition</i>	<b>t<sub>0</sub></b> Tempo de escoamento do solvente puro no viscosímetro
<b>EIE</b> Espectroscopia de Impedância Electroquímica	<b>t<sub>i</sub></b> Tempo de escoamento da solução no viscosímetro
<b>E<sub>pa</sub></b> Potencial do pico anódico	<b>V</b> Volts
<b>E<sub>pc</sub></b> Potencial do pico catódico	<b>v</b> Volume
<b>E-T</b> Eléctrodo de trabalho	<b>v/v</b> Percentagem em volume
<b>f</b> Frequência	<b>VC</b> Voltametria Cíclica
<b>FT-IR</b> Fourier Transform- Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)	<b>Voc</b> Tensão de circuito aberto
<b>J<sub>pa</sub></b> Densidade de corrente do pico anódico	<b>W</b> Watts
<b>J<sub>pc</sub></b> Densidade de corrente do pico catódico	<b>Z*</b> Impedância
<b>k<sub>H</sub></b> Coeficiente de Huggins	<b>[η]</b> Viscosidade Intrínseca
<b>Li</b> Lítio	<b>η<sub>sp</sub></b> Viscosidade Específica
<b>m</b> Massa	<b>ρ</b> Densidade aparente
<b>M</b> Molar	<b>σ</b> Condutividade
<b>m<sub>0</sub></b> Massa da amostra seca	<b>ω</b> Frequência angular
	<b>Ω</b> Ohms

<i>Agradecimentos</i> .....	<i>i</i>
<i>Resumo</i> .....	<i>ii</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>iii</i>
<i>Lista de acrónimos e símbolos</i> .....	<i>iv</i>
<i>Índice</i> .....	<i>v</i>
<i>Índice de Figuras</i> .....	<i>vii</i>
<i>Índice de Tabelas</i> .....	<i>xi</i>
<i>Nota Prévia</i> .....	<i>1</i>
<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1 Estado actual da investigação</b> .....	<b>3</b>
1.1.1 Energia Biomecânica .....	4
1.1.2 Energia Biotérmica .....	5
1.1.3 Energia Bioquímica .....	5
<b>Capítulo 2: Estrutura e Inovação do Dispositivo</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1 Matriz polimérica de PCL</b> .....	<b>10</b>
2.1.1 Electrofiação .....	11
2.1.2 Polímero .....	13
<b>2.2 Formação dos eléctrodos</b> .....	<b>14</b>
2.2.1 Evaporação térmica assistida por canhão de electrões .....	15
2.2.2 Material dos Eléctrodos .....	16
<b>Capítulo 3: Técnicas e procedimento experimental</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1 Caracterização da Solução</b> .....	<b>17</b>
3.1.1 Viscosimetria .....	17
<b>3.2 Electrofiação</b> .....	<b>18</b>
<b>3.3 Caracterização das membranas</b> .....	<b>20</b>
3.3.1 Propriedades Morfológicas e Estruturais .....	20
3.3.2 Propriedades Composicionais .....	21
3.3.3 Propriedades Eléctricas e Electroquímicas .....	21

<b>3.4 Evaporação Térmica em Vácuo assistida por Canhão de Electrões .....</b>	<b>26</b>
<b>3.5 Perfilometria.....</b>	<b>27</b>
<b><i>Capítulo 4: Resultados e Discussão .....</i></b>	<b>28</b>
<b>4.1 Caracterização da Solução .....</b>	<b>28</b>
4.1.1 Viscosidade Intrínseca .....	28
<b>4.2 Caracterização das fibras produzidas.....</b>	<b>30</b>
4.2.1 Número de Berry .....	34
<b>4.3 Produção da membrana de PCL 13% (p/p) em CM e DMF a 75:25% (v/v). .....</b>	<b>36</b>
<b>4.4 Caracterização da Membrana produzida.....</b>	<b>36</b>
4.4.1 Propriedades Morfológicas e Estruturais .....	36
4.4.2 Propriedades Composicionais .....	38
4.4.3 Propriedades Eléctricas e Electroquímicas .....	39
<b>4.5 Caracterização dos eléctrodos .....</b>	<b>51</b>
4.5.1 Propriedades Morfológicas e Estruturais .....	51
<b>4.6 Caracterização do dispositivo electroquímico.....</b>	<b>54</b>
4.6.1 Propriedades electroquímicas .....	54
4.6.2 Considerações Finais sobre formação dos eléctrodos .....	60
<b>4.7 Desenvolvimento de um protótipo.....</b>	<b>61</b>
<b><i>CAPÍTULO 5: Conclusão e Perspectivas Futuras.....</i></b>	<b>63</b>
<b>5.1 Conclusões .....</b>	<b>63</b>
<b>5.2 Perspectivas Futuras.....</b>	<b>65</b>
<b><i>Referências.....</i></b>	<b>66</b>

## Índice de Figuras

---

Figura 1.1.	Esquema de matriz de díodos emissores de luz, implantada sob a pele, que pode indicar a concentração de insulina no sangue (Bourzac, K., 2010).....	3
Figura 1.2.	Bateria Termoeléctrica, esquema adaptado de Bhatia et al., 2010.....	5
Figura 1.3.	a) Esquema da estrutura desenvolvida por Lee antes da activação; b) após a activação; c) esquema de um kit de diagnóstico activado por biofluidos, adaptado de Lee, 2006.....	7
Figura 1.4.	Esquema da bateria desenvolvida por Pushparaj et al. e demonstração da flexibilidade do material compósito ultrafino, adaptado de Pushparaj et al., 2007.....	7
Figura 1.5.	Fotografia da membrana de acetato de celulose revestida com prata e alumínio (Baptista, et al., 2010).....	8
Figura 2.1.	Esquema da montagem típica no processo de electrofiação (Franco et al., 2010).....	11
Figura 2.2.	Esquema representativo da estrutura da biobateria desenvolvida.....	14
Figura 2.3.	Esquema do processo de deposição assistida por canhão de electrões, adaptado do Web site da University of Texas At El Paso, 2010.....	15
Figura 3.1.	Esquema do posicionamento do colector rotatório: a) colector alinhando com a ponta da agulha; b) deslocamento do colector cerca de 5cm, $\Delta y$ (Vidinha, 2008).....	19
Figura 3.2.	Exemplo de deposição de fibras numa folha de cartolina com colector rotatório sob duas perspectivas diferentes.....	19
Figura 3.3.	a) Fotografia da célula electroquímica utilizada; b) Esquema em corte da célula electroquímica.....	22



Figura 3.4.	a)Montagem experimental no interior da caixa de Faraday com a indicação dos eléctrodos: contra-eléctrodo (C-E), eléctrodo de referência (Ref.) e eléctrodo de trabalho (E-T); b) Esquema em corte da célula electroquímica com a indicação dos eléctrodos.....	23
Figura. 3.5.	Gráfico de Nyquist para o sistema (eléctrodo/ solução/ eléctrodo) e circuito eléctrico equivalente, adaptado de Vázquez, 2010.....	25
Figura 3.6.	a) Equipamento de deposição assistida por canhão de electrões existente no CEMOP; b) Interior da câmara de deposição.....	26
Figura 4.1.	Dependência da viscosidade específica em relação à concentração.....	29
Figura 4.2.	Imagem de deposição de fibras de PCL numa folha de cartolina, produzidas por electrofiação usando um colector rotatório, as soluções com diferentes concentrações de PCL e as condições óptimas de produção enunciadas no texto.....	31
Figura 4.3.	Fotografias (SEM) com ampliação 3000 das fibras produzidas a partir de electrofiação (caudal= $1\text{ml.h}^{-1}$ ; distância=10cm; tensão=15kV; alvo giratório) com concentrações de PCL ( $M_w=80,000$ ): a) 7% (p/p); b) 9 % (p/p); c) 11 % (p/p); d) 13 %(p/p); e) 15 % (p/p).....	32
Figura 4.4.	Fotografia (SEM) com ampliação 3000 das fibras produzidas a partir de electrofiação (caudal= $1\text{ml.h}^{-1}$ ; distância=10cm; tensão=15kV; alvo giratório) da solução com concentração de PCL 17 % (p/p).....	34
Figura 4.5.	Gráfico de Diâmetro Médio vs N° Berry.....	35
Figura 4.6.	Gráfico de Taxa de absorção vs tempo.....	37
Figura 4.7.	Espectro de infravermelho obtido a partir da membrana e do filme denso de PCL.....	38
Figura 4.8.	Gráfico de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de membrana de PCL com espessura de 280 $\mu\text{m}$ após a imersão numa solução de NaCl 0,9%(p/p). Ensaio realizado durante um período de 1 hora (3600s).....	39

Figura 4.9.	Voltamograma da membrana de PCL (de espessura 280 $\mu\text{m}$ e de área 1cm <sup>2</sup> ) seca, na presença de solução aquosa de NaCl e água destilada.....	40
Figura 4.10.	Voltamogramas para diferentes espessuras da membrana de PCL após a imersão na solução de NaCl.....	42
Figura 4.11.	Voltamograma para filme denso de PCL com espessura 70 $\mu\text{m}$ , seco e após a imersão na solução de NaCl durante um período de 24h.....	43
Figura 4.12.	Voltamograma dos terceiros ciclos para diferentes velocidades de varrimento do potencial ( <i>scan rate</i> ) da membrana de PCL após a imersão na solução de NaCl.....	44
Figura 4.13.	Voltamograma da membrana de PCL (espessura de 280 $\mu\text{m}$ e área de 1cm <sup>2</sup> ) na presença de solução de NaCl, segundo e décimo ciclos.....	45
Figura 4.14.	Imagem de SEM da membrana de PCL após ensaio de VC na presença de solução de NaCl.....	46
Figura 4.15.	Gráfico de Nyquist para amostra da membrana de PCL imersa durante alguns segundos na solução de NaCl.....	47
Figura 4.16.	Gráfico de Nyquist para amostra da membrana de PCL imersa durante 15 minutos na solução de NaCl.....	47
Figura 4.17.	Gráfico de Nyquist para amostra da membrana de PCL imersa durante 6 horas na solução de NaCl.....	48
Figura 4.18.	Gráfico de Nyquist para amostra de Filme Denso de PCL imerso durante 24 horas numa solução de NaCl.....	49
Figura 4.19.	Imagens de SEM das fibras revestidas com: a) prata (x 2000); b) alumínio (x 3000).....	52
Figura.4.20.	a) Imagem de SEM da Rede metálicas de Au (x 200); b) esquema em corte da estrutura das fibras constituintes da rede (catálogo de A-jinelectron, metaline®).....	53

Figura 4.21.	Esquema da formação dos dispositivos: a) Ag (x2000)/ membrana (x3000)/ Al (x3000); b) Rede AuNiCu (x200)/ membrana (x3000)/ Al (x3000).....	54
Figura 4.22.	Voltamogramas do Ciclo 3 obtidos para o dispositivo Ag / membrana 280 $\mu\text{m}$ / Al e membrana 280 $\mu\text{m}$ , sob a influência de <i>Scan rate</i> igual a 80 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	55
Figura 4.23.	Voltamogramas do Ciclo 2 até ao ciclo 8 obtidos para o dispositivo Ag/membrana 280 $\mu\text{m}$ /Al.....	56
Figura 4.24.	Voltamogramas do Ciclo 4 obtidos para dois dispositivos diferentes, Ag/membrana 150 $\mu\text{m}$ /Al e Al/membrana 180 $\mu\text{m}$ /Ag.....	56
Figura 4.25.	Voltamograma do Ciclo 3 obtido para o dispositivo AuNiCu/membrana/Ag.....	57
Figura 4.26.	Voltamogramas do Ciclo 2 até ciclo 5 obtidos para o dispositivo AuNiCu/membrana/Al.....	58
Figura 4.27.	Voltamogramas do Ciclo 3 das estruturas consideradas.....	59
Figura 4.28.	Densidade de Potência e corrente para dispositivo AuNiCu/membrana 280 $\mu\text{m}$ /Al.....	59
Figura 4.29.	Imagem de SEM após VC de Membranas revestidas com eléctrodos de a) prata; b) alumínio.....	60
Figura 4.30.	Voltamogramas do Ciclo 2 de Membrana (PCL+Py) seca e Membrana (PCL+Py) imersa numa solução salina durante cinco horas.....	61
Figura 4.31.	Fotografia da medição do valor de tensão (V) do dispositivo, AuNiCu/ Membrana 280 $\mu\text{m}$ / Al, sobre pele suada.....	62
Figura 4.32.	Fotografia da medição do valor de Corrente (mA) do dispositivo AuNiCu/ Membrana 280 $\mu\text{m}$ / Al, sobre pele suada.....	62

## Índice de Tabelas

---

Tabela 2.1.	Propriedades do polímero utilizado, PCL.....	14
Tabela 3.1.	Equipamento, com o respectivo fabricante, usado na montagem para o processo de electrofiação.....	18
Tabela 3.2.	Condições de deposição térmica assistida por canhão de electrões.....	26
Tabela 4.1.	Valores obtidos para tempo escoamento de solvente puro no viscosímetro $t_0$ , e tempo de escoamento da solução no viscosímetro $t_i$ , a uma temperatura de 24,8°C. Determinação da viscosidade específica $\eta_{sp}$ .....	29
Tabela 4.2.	Soluções com diferentes concentrações de PCL num sistema com viscosidade intrínseca de 108,69 ml.g <sup>-1</sup> .....	30
Tabela 4.3.	Diâmetro médio das fibras produzidas e número de Berry das soluções, em função da concentração de PCL.....	34
Tabela 4.4.	Valores de densidade da membrana e filme denso e respectiva porosidade da membrana.....	37
Tabela 4.5.	Tempo escolhido para a imersão da amostra na solução de NaCl.....	37
Tabela 4.6.	Número de onda correspondente ao tipo de vibração e ligação presentes na membrana de PCL.....	38
Tabela 4.7.	Relação de dependência entre a distância entre picos de oxidação e redução e rácio entre densidade de corrente catódica e a densidade de corrente anódica.....	45
Tabela 4.8.	Valores das Resistências e Condutividades para os diferentes tempos de imersão da membrana com espessura 120µm e área 1cm <sup>2</sup> .....	49

Tabela 4.9.	Valores de Resistências e Condutividades para o Filme Denso após 24h de imersão (área $1\text{cm}^2$ e espessura $7\mu\text{m}$ ) e Membrana de PCL após 6 horas ( $120\mu\text{m}$ e área $1\text{cm}^2$ ).....	50
Tabela 4.10.	Valores das espessuras dos filmes de Al e Ag formados sobre as fibras superficiais da membrana de PCL produzida.....	52
Tabela 4.11.	Espessura de rede metálica AuNiCu.....	53

## Nota Prévia

---

O presente trabalho reflecte a investigação realizada durante um período de 6 meses, no CENIMAT/I3N e Departamento de Ciência dos Materiais da FCT/UNL.

O **objectivo** deste trabalho consiste na produção e caracterização de um dispositivo electroquímico (biobateria) capaz de gerar energia eléctrica a partir de fluidos biológicos, como o sangue ou o suor. Este dispositivo, efectivamente criado e desenvolvido no âmbito desta investigação, tem como principais propriedades a espessura reduzida, flexibilidade, biocompatibilidade, sendo também parcialmente biodegradável, e resulta num sistema inovador capaz de suprir os requisitos energéticos de dispositivos médicos electrónicos de baixo consumo.

Este projecto teve como móbil:

- a) Por um lado, os resultados obtidos por Ana Baptista ao longo do ano transacto, onde foi desenvolvido um protótipo de biobateria constituída por uma membrana de acetato de celulose. De sublinhar que esse trabalho desenvolvido por Ana Baptista com orientação da Prof. Doutora Isabel Ferreira e Prof. Doutor João Paulo Borges resultou na submissão de uma patente a nível Nacional e Internacional.
- b) Por outro, a publicação de 2010 da *Technology Review* (Bourzac, K., 2010), que selecciona como uma das tecnologias emergentes o desenvolvimento de micro dispositivos electrónicos médicos implantáveis passíveis de degradação após o tempo de operação, também se revelou fundamental para a definição do objecto do estudo.

Deste modo, o projecto apresentado visa a integração de biobaterias na nova geração de biodispositivos implantáveis, o que conduz à adopção de um polímero biocompatível e biodegradável, como a policaprolactona (PCL), aprovado pela *US Food And Drug Administration*.

O trabalho está dividido em três fases: *i)* A primeira fase da investigação que incide sobre a produção e caracterização da matriz polimérica que compõe a biobateria; *ii)* A segunda fase que é referente à formação e caracterização dos eléctrodos da biobateria; *iii)* Por último a fase da demonstração do dispositivo produzido com vista à sua aplicação Biomédica.

A presente Dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos: O **Capítulo 1** é composto pela introdução onde são mencionados e discutidos os trabalhos que reflectem a investigação actual no âmbito deste projecto e onde é também dada uma perspectiva da sua aplicação no futuro, assim como a apresentação dos factores integrantes a ter em consideração no desenvolvimento desta tecnologia. Seguidamente, no **Capítulo 2**, descreve-se a estrutura do dispositivo produzido e os processos envolvidos na sua obtenção. O **Capítulo 3** apresenta uma síntese sobre as técnicas e procedimentos experimentais utilizados durante o trabalho de investigação. No **Capítulo 4** são apresentados e discutidos os resultados obtidos no decurso da investigação. No **Capítulo 5** são apresentadas as conclusões e alguns dos caminhos que esta investigação e as consequentes aplicações práticas podem tomar no futuro.

## Capítulo 1: Introdução

O presente capítulo incidirá sobre a urgência e pertinência do estudo, assim como a actual conjuntura científica da investigação de novos sistemas capazes de gerar energia eléctrica e de responder às necessidades relativas de miniaturização da nova geração de dispositivos médicos electrónicos portáteis, sem fios e auto-suficientes.

As respostas para este desafio afiguram-se deveras complexas, e são os catalisadores de motivação e de empenho para o desenvolvimento deste projecto.

### 1.1 Estado actual da investigação

Na vanguarda do desenvolvimento tecnológico impõe-se a necessidade da **miniaturização dos dispositivos electrónicos** (Patila et al., 2008).

Na **área da saúde**, a fusão entre a nanotecnologia e os dispositivos implantáveis é uma mais-valia uma vez que a **miniaturização leva à diminuição da reacção inflamatória** (Vaddiraju et al., 2010). Para além de que, **na área médica e biomédica, as potencialidades inerentes a esta tecnologia em aplicações para diagnóstico, monitorização e tratamento** contribuem para o incremento de “qualidade de vida” dos seres humanos (Kim et al., 2009; Bourzac, K., 2010). A título de exemplo, na figura 1.1 apresenta-se uma matriz implantável de díodos de luz destinada a monitorizar a concentração de insulina no sangue.

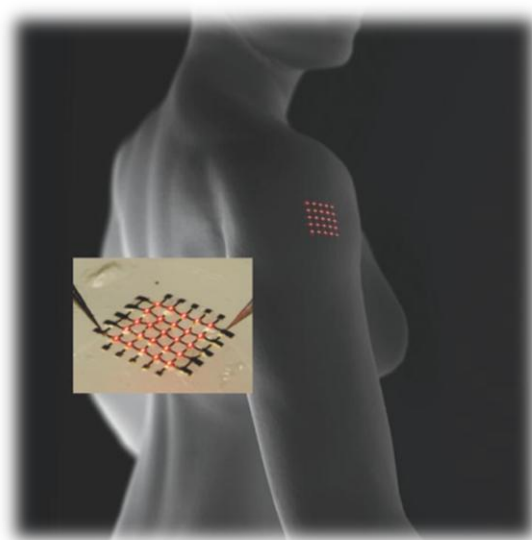


Figura 1.1. Esquema de matriz de díodos emissores de luz, implantada sob a pele, que pode indicar a concentração de insulina no sangue (Bourzac, K., 2010).



Neste âmbito é impreterível a criação de **micro – ou nanosistemas electrónicos eficientes, portáteis e auto-suficientes**, que sucessivamente sejam **menos dispendiosos e mais ecológicos**.

Na verdade, a nova geração de dispositivos electrónicos permite a integração de fontes **de energia sustentáveis de menor potência**.

Actualmente, os sistemas implantáveis, tais como *pacemakers* e desfibrilhadores, são alimentados por baterias com tempo de vida limitado o que requer a sujeição do paciente a cirurgias frequentes para a substituição destas, implicando um maior risco para a integridade física daquele, assim como uma maior onerosidade (Latham et al., 2004).

Neste sentido, torna-se fundamental a criação de sistemas de alimentação inovadores capazes de suprir as exigências quer energéticas e ecológicas, quer médicas e tecnológicas.

No panorama das fontes de energia renováveis e sustentabilidade, existe uma oportunidade significativa em **aproveitar e converter a energia gerada naturalmente pelo corpo humano**, sem interferir com o normal funcionamento deste (Hansen et al., 2010). Esta é uma tendência muito recente que tem por finalidade desenvolver tecnologias que convertam a energia que se encontra no meio envolvente em energia eléctrica. Com o aparecimento das nanotecnologias e o desenvolvimento de nanomateriais apareceram uma série de nanodispositivos com capacidade de, *in vivo*, transformar energia: **mecânica, térmica, química**, e possivelmente electromagnética em energia eléctrica. A título de exemplo, Sheng Xu, Bhatia e Ki Bang Lee desenvolveram dispositivos baseados na conversão de energia mecanoeléctrica, termoeléctrica e electroquímica para aplicações na área da medicina (Xu et al., 2010; Bhatia et al., 2010; Lee, 2005).

### 1.1.1 Energia Biomecânica

Relativamente à conversão de energia mecânica, destacam-se as recentes descobertas alcançadas na criação de nanogeradores para a conversão de energia biomecânica, proveniente de pequenos movimentos físicos, tais como inalação e exalação durante a respiração ou proveniente do batimento cardíaco, ou movimento do fluxo de sangue dentro dos vasos (Xu et al., 2010; Chang et al., 2010; Hansen et al., 2010). Os nanogeradores, produzidos a partir de materiais piezoeléctricos, têm a capacidade de converter directamente a energia proveniente de movimentos do corpo humano em energia eléctrica útil.

### 1.1.2 Energia Biotérmica

Esta mesma ideia de aproveitamento de energia do corpo é reportada num estudo realizado por **Bhatia** e sua equipa que investigou acerca da transformação de energia térmica em energia eléctrica (Bhatia et al., 2010).

Com esse objectivo recorreu-se a geradores termoeléctricos (materiais termoeléctricos) que foram dispostos em forma de matriz e posteriormente colocados num chip implantável, figura 1.2. Para que o dispositivo transforme energia térmica em energia útil é indispensável que exista uma diferença de  $2^{\circ}\text{C}$ , o que se afigura viável uma vez que, no corpo humano, a apenas alguns milímetros da epiderme existe uma diferença de  $5^{\circ}\text{C}$ . A energia resultante pode ter por finalidade o carregamento (lento) das baterias de desfibrilhadores (de requisito energético médio) ou a alimentação directa de *pacemakers* (de requisito energético baixo).

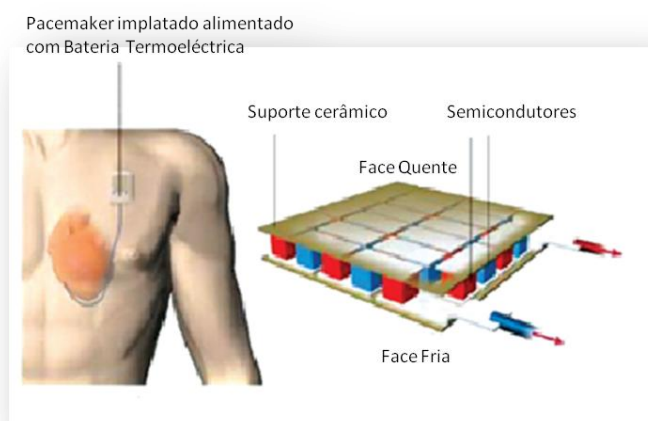


Figura 1.2. Bateria Termoelétrica, esquema adaptado de Bhatia et al., 2010.

### 1.1.3 Energia Bioquímica

Por fim, destaca-se a energia química ou bioquímica como meio adequado de produção de energia útil, que é aquele que apresenta maior relevância para o projecto em estudo, já que esta é a forma de energia usada para a produção de energia eléctrica.

Recentemente, o desenvolvimento de dispositivos electroquímicos capazes de gerar energia eléctrica a partir de fluidos biológicos, tais como sangue, suor, urina tornou-se uma realidade. No fundamento do princípio de funcionamento destes dispositivos está o aproveitamento e conversão da energia química dos compostos presentes nesses fluidos a partir de reacções redox (reacções de oxidação - redução).

Comummente, as células de combustível e as baterias produzem energia eléctrica a partir de processos electroquímicos. Por um lado, as células de combustível, ao não necessitarem de

armazenamento de uma quantidade de energia, conseguem operar indefinidamente carecendo apenas que a sua fonte de combustível esteja disponível; por outro, as baterias (secundárias), contrariamente às células combustíveis, têm de ser carregadas e possuem um tempo de operação limitado (Linden, et al., 2002).

Existem muitos estudos sobre as células combustíveis com o propósito de desenvolver células que possam utilizar compostos presentes no sangue para gerar energia eléctrica suficiente para alimentação contínua de implantes médicos (Kerzenmacher et al., 2008; Ivnitski et al., 2006).

Provou-se que é possível converter a energia bioquímica da glucose/ $O_2$ , presentes no sangue, utilizando enzimas como catalisadores activos. O uso de biocatalizadores (glucose oxidase) na oxidação da glucose, como foi proposto por Kuwahara, representa uma desvantagem considerando que as condições de temperatura e pH não se podem alterar, sob pena de se verificar a desnaturação das enzimas. Em concreto, a potência máxima desta *biofuel cell*, foi de  $42\text{mW.cm}^{-2}$  (Kuwahara et al., 2007).

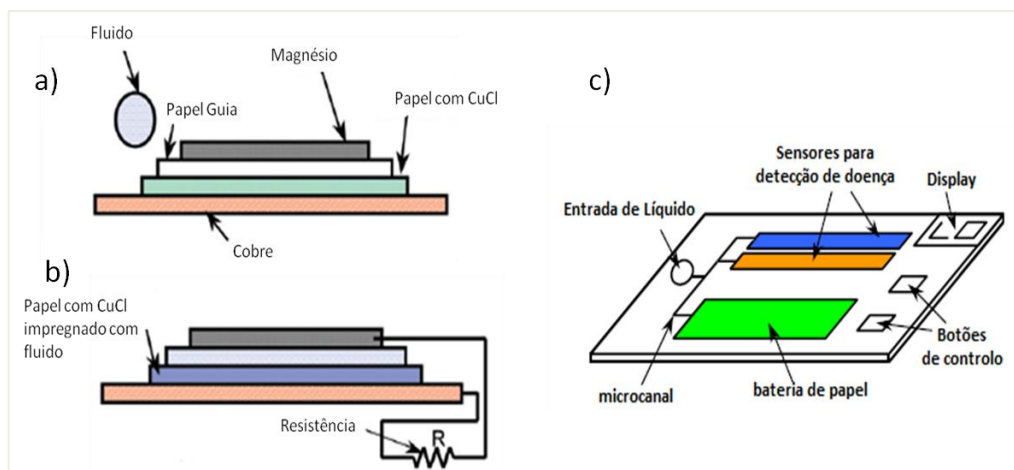
Estas células electroquímicas são capazes de suprir os requisitos energéticos de dispositivos e sensores de diagnóstico médico, mas já não serão uma boa solução para uma aplicação a longo prazo, devido à estabilidade limitada associada e compatibilidade desconhecida (Ramanavicius et al., 2009).

No âmbito de produção de energia por baterias activadas a partir de fluidos biológicos, encontram-se poucos artigos publicados, assumindo grande destaque os trabalhos de Ki Bang Lee, Pushparaj et al., e Baptista et al. publicados respectivamente em 2006, 2007 e 2010 (Lee, 2006; Pushparaj et al., 2007; Baptista et al., 2010).

Ki Bang Lee desenvolveu uma bateria activada pela inserção de uma gota de líquido (urina, saliva ou até mesmo água da rede) na célula electroquímica o que conduz à penetração do fluido no cátodo, iniciando-se a reacção electroquímica (Lee, 2006).

A estrutura desta bateria é composta por vários elementos: uma camada de cobre responsável pela colecção de corrente, papel dopado com cloreto de cobre,  $\text{CuCl}$ , que funciona como cátodo e uma camada de magnésio,  $\text{Mg}$ , que funciona como ânodo (figura 1.3 a)).

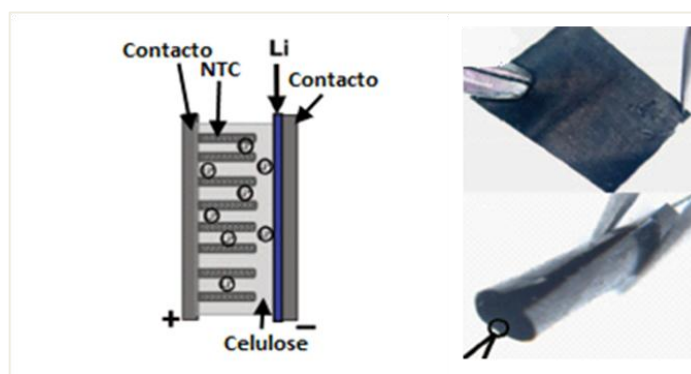
As baterias, quando impregnadas com urina, produzem uma tensão máxima de 1,56V após dez segundos da activação, registando-se um tempo de operação de mais de duas horas com uma resistência de  $10\text{k}\Omega$  aplicada aos terminais da bateria.



**Figura 1.3. a) Esquema da estrutura desenvolvida por Lee antes da activação; b) após a activação; c) esquema de um kit de diagnóstico activado por biofluidos, adaptado de Lee, 2006.**

A saliva ou a urina podem activar a bateria e simultaneamente permitir a realização de análises de diagnóstico por parte de um sensor acoplado ao sistema (figura 1.3 b)). Deste modo, torna-se possível a aplicação prática desta tecnologia na produção kits descartáveis de diagnóstico, pouco dispendiosos e fiáveis. Sublinhe-se que o sistema apresentado não é recarregável, ou seja, a reacção é irreversível.

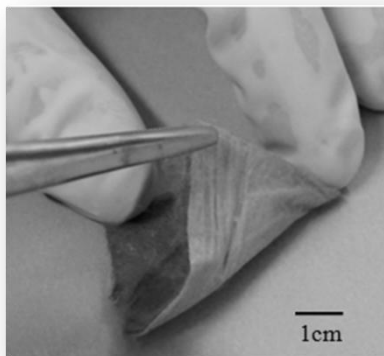
Em 2007, Pushparaj e os seus colaboradores produziram uma bateria flexível que integra numa única estrutura ultrafina o cátodo (nanotubos de carbono, NTC), o separador (celulose), o ânodo (lítio) e os contactos de ouro e titânio, figura 1.4.



**Figura 1.4. Esquema da bateria desenvolvida por Pushparaj et al. e demonstração da flexibilidade do material composto ultrafino, adaptado de Pushparaj et al., 2007.**

Esta equipa de investigadores refere a possibilidade de utilizar como electrólito os fluidos biológicos, como o suor e sangue, para activar a biobateria. Apresentando este último fluido um melhor desempenho como electrólito (Pushparaj et al., 2007).

O trabalho de investigação realizado por Baptista consistiu no desenvolvimento de uma estrutura monolítica que é composta por uma membrana de acetato de celulose sobre a qual são depositados, em ambas as faces, eléctrodos metálicos de filme fino. O primeiro protótipo, idêntico ao da figura 1.5, obteve uma potência de  $3.38 \mu\text{W}.\text{cm}^{-2}$ , usando como electrólito uma pequena gota de solução salina NaCl 0.9% (p/p) (Baptista, et al., 2010).



**Figura 1.5.** Fotografia da membrana de acetato de celulose revestida com prata e alumínio (Baptista, et al., 2010).

Em síntese, todos estes estudos têm como objectivo comum a criação de fontes de alimentação energética passíveis de miniaturização e integração em dispositivos electrónicos de forma a converter a energia química dos compostos presentes nos fluidos biológicos a partir de processos electroquímicos.

Se a conversão de energia for eficiente, estas baterias poderão suprir os requisitos energéticos de nano ou microdispositivos que possibilitam a detecção e monitorização de parâmetros fisiológicos. A título explicativo, pode-se ponderar a produção de dispositivos sem fios implantáveis que: monitorizem a concentração de glucose para doentes que sofrem de diabetes; monitorizem a temperatura localmente, para detecção de uma possível infecção após a cirurgia; indiquem a diferença de pressão que pode assinalar coagulação do sangue; entre outras. Esta tecnologia também é passível de ser aplicada na produção de dispositivos médicos electrónicos pessoais, tais como o *pacemaker* e o desfibrilhador, dispositivos para alívio das dores, neuroestimuladores e muitas outras (Hansen et al., 2010).

Todos os trabalhos referidos apontam como característica fundamental comum a necessidade da tecnologia inerente a este tipo de fonte de alimentação respeitar certos requisitos tais como, leveza, flexibilidade, dimensões reduzidas e biologicamente compatíveis. Também é importante nestes sistemas a razão entre densidade de energia e volume ou peso. Desta forma, o desenvolvimento neste campo pode representar uma revolução sem precedentes a nível de aproveitamento e transformação de energia.

Adicionalmente, na vanguarda do desenvolvimento tecnológico, segundo a Technology Review de 2010 (Bourzac, K., 2010) encontra-se a criação de dispositivos médicos microelectrónicos implantáveis com a propriedade de se auto-degradarem decorrido o período de funcionamento, não havendo assim necessidade de cirurgia para remover o implante.

As questões de biocompatibilidade também restringem o tipo de materiais empregues, já que existem vários materiais comumente usados em equipamentos electrónicos que causam reacções inflamatórias quando implantados (Kim et al., 2009; Bourzac, K., 2010).

Seguindo esta tendência, é necessário empregar materiais biocompatíveis e biodegradáveis na produção de biobaterias activadas por fluidos biológicos (solução electrolítica).

Todos os aspectos equacionados a ter em conta tornam o trabalho presente muito entusiasmante e o seu objectivo ambicioso.

## Capítulo 2: Estrutura e Inovação do Dispositivo

A biobateria produzida é composta por uma matriz polimérica de PCL sobre a qual são depositados, em ambas as faces, eléctrodos metálicos pela técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões (*EBPVD – Electron Beam Physical Vapor Deposition*). A matriz polimérica de PCL constitui a base dos dispositivos produzidos, sendo obtida através da técnica de electrofiação.

Abordar-se-ão neste capítulo os conceitos-base da técnica de electrofiação e o conjunto de factores que influenciam o processo, assim como serão igualmente abordados os conceitos-base da técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões.

Considerando-se que o objectivo do trabalho assenta na produção de um dispositivo electroquímico biocompatível e parcialmente biodegradável, será destacada neste capítulo a aplicabilidade actual do polímero PCL, assim como as suas principais propriedades, não esquecendo que a selecção do material dos eléctrodos também é de extrema importância.

### 2.1 Matriz polimérica de PCL

A principal inovação dos dispositivos produzidos é a utilização de uma matriz de nano-microfibras de PCL como suporte físico e separador. O separador é o constituinte da bateria que se encontra entre o cátodo e ânodo que, por um lado, evita o contacto eléctrico entre estes e por outro, permite a mobilidade iónica entre estes. Se os eléctrodos estiverem em contacto através de um meio electricamente condutor, ocorre a transferência directa de electrões entre as espécies e verifica-se o fenómeno de corrosão, pelo que não será possível aproveitar exteriormente o fluxo de electrões (conversão em energia eléctrica).

Um separador deve apresentar como propriedades comuns a porosidade, a homogeneidade, a elevada estabilidade electroquímica, térmica e química, aliadas ao baixo custo e facilidade de preparação. Estas razões tornam as matrizes de nano-microfibras poliméricas, produzidas via electrofiação, um separador de grande interesse.

Para além disso, esta matriz produzida por electrofiação exhibe uma elevada área superficial, o que é fundamental para promover as reacções electroquímicas quando em contacto com um electrólito.

O transporte iónico (migração dos electrolitos) através da membrana deve-se sobretudo à sua elevada porosidade e à existência de grupos reactivos na estrutura polimérica. A ocorrência de possíveis interacções entre os iões e os grupos reactivos facilita o transporte de cargas ao longo da estrutura polimérica.

### 2.1.1 Electrofiação

Esta técnica permite, de uma forma simples, rentável e reprodutível, a produção de fibras poliméricas cujos diâmetros médios variam entre os micrómetros e os nanómetros (Teo et al., 2006; Jian et al. 2008; Pham et al, 2006).

#### 2.1.1.1 Processo

O processo é possível devido à aplicação de um campo eléctrico muito elevado entre uma agulha, pela qual passa a solução polimérica a uma taxa constante, e um dispositivo colector de fibras (normalmente ligado à terra). Na figura 2.1 está representado um esquema da montagem típica de electrofiação.

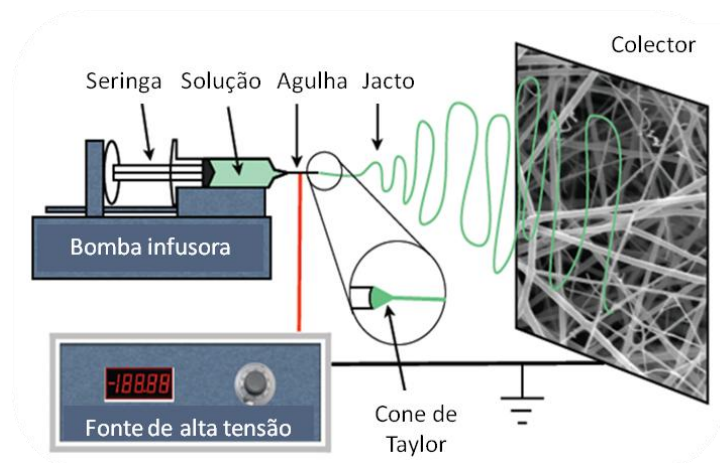


Figura 2.1. Esquema da montagem típica no processo de electrofiação (Franco et al., 2010).

Inicialmente irá formar-se uma gota de solução na ponta da agulha. Com a aplicação de um potencial suficientemente elevado, esta fica carregada electricamente e assume uma forma semelhante à de um cone (Cone de *Taylor*). Tal facto deve-se ao efeito de repulsão



electrostática entre as cargas à superfície da gota e a força exercida pelo campo eléctrico externo aplicado entre os dois eléctrodos (Reneker et al., 2008)

Logo que seja vencida a tensão superficial, um jacto carregado electricamente é acelerado em direcção ao colector. No percurso deste jacto, verifica-se que este diminui de diâmetro à medida que se afasta da ponta da agulha e que existe uma zona de instabilidade onde o jacto deixa de ser visível. É nesse ponto do processo que se formam as fibras devido ao estiramento da solução e evaporação do solvente.

Devido ao campo eléctrico criado entre a agulha e colector, as fibras ficam depositadas no colector, formando-se uma matriz polimérica de nano-microfibras (Li et al., 2004).

Estas matrizes poliméricas de fibras ultra-finas possuem propriedades únicas tais como elevada porosidade, flexibilidade e alta razão de área superficial por unidade de volume.

Várias áreas de investigação, devido ao crescente interesse nas potencialidades da nanotecnologia, recorrem à **técnica de electrofiação** para a construção destas matrizes nanoestruturadas (Bhardwaj et al., 2010; Sill et al., 2008; Kim et al., 2008; Ding et al., 2010).

### **2.1.1.2 Parâmetros da electrofiação**

Esta técnica, apesar da sua simplicidade relativamente à montagem, consiste num processo algo complexo relativamente ao resultado.

Na produção de fibras através do processo de electrofiação existem parâmetros que afectam o diâmetro e morfologia das fibras, a saber:

**Parâmetros do sistema:** viscosidade, condutividade, tensão superficial da solução polimérica, peso molecular e distribuição do peso molecular do polímero;

**Parâmetros de processo:** intensidade do campo eléctrico (potencial eléctrico e distância entre a agulha e colector), caudal da solução polimérica, parâmetros ambientais (temperatura, humidade e velocidade do ar na câmara de electrofiação), diâmetro interno da agulha e movimento do colector.

Os **parâmetros relacionados com o sistema** são os que exercem maior influência no processo de electrofiação (Gupta et al., 2005).

A viscosidade da solução é um dos parâmetros mais determinantes para a transformação da solução polimérica em micro-nanofibras. A viscosidade, concentração do polímero e sistema de solventes, influenciam a morfologia e diâmetros médios das fibras (Pham et al., 2006; Ramakrishna et al. 2005).

*Viscosidade intrínseca, Viscosidade específica e Número de Berry*

Para soluções homogêneas de um polímero linear, a equação de Huggins descreve a viscosidade da solução:

$$\eta_{sp}(C) = [\eta]C + k_H([\eta]C)^2 + \dots \quad \text{eq. 2.1}$$

Onde  $\eta_{sp}$  é viscosidade específica,  $[\eta]$  é viscosidade intrínseca,  $k_H$  é coeficiente de Huggins e  $C$  é a concentração do polímero.

O produto entre a viscosidade intrínseca e concentração,  $[\eta]C$  é designado por número de Berry,  $B_e$ . O conhecimento do número de Berry torna-se relevante no sentido em que, para que exista enovelamento das cadeias poliméricas na solução,  $B_e > 1$ . Em soluções diluídas as cadeias de polímero não se sobrepõem então  $B_e \leq 1$ . A concentração crítica para que exista sobreposição das cadeias poliméricas,  $C^*$ , corresponde à concentração de transição entre o regime diluído e semi-diluído:

$$C^* \sim \frac{1}{[\eta]} \quad \text{eq. 2.2}$$

Durante o processo de electrofiação a formação de fibras contínuas e sem defeitos é determinada pela sobreposição das cadeias poliméricas na solução (Gupta et al., 2005).

O jacto de solução polimérica, que é acelerado em direcção ao colector, sofre um estiramento contínuo e sem interrupções, devido às forças viscoelásticas e ao enovelamento das cadeias poliméricas. Uma viscosidade demasiado baixa (baixo enovelamento das cadeias) pode resultar em *electrospray*, enquanto uma viscosidade demasiado elevada (elevado enovelamento das cadeias) dificulta o estiramento e a completa evaporação do solvente.

### 2.1.2 Polímero

#### 2.1.2.1 Policaprolactona (PCL)

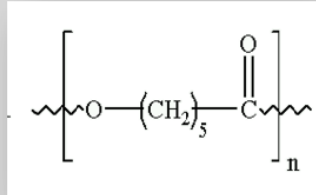
A Policaprolactona (PCL) é um poliéster **biocompatível e biodegradável** e a sua degradação, *in vivo*, dá-se por hidrólise das suas ligações éster e por acção de lipases.

Actualmente este é empregue em aplicações biomédicas onde são necessárias taxas de degradação lentas, que podem ser superiores a um ano, e propriedades de resistência mecânica (flexibilidade e elasticidade), como é o caso de libertação de fármacos e regeneração de tecidos (Mobarakeh et al., 2008; Bölgen et al., 2005; Sinha et al., 2004).

### Propriedades Gerais

Na tabela 2.1 encontram-se algumas das propriedades da PCL que são relevantes para a realização deste trabalho.

Tabela 2.1. Propriedades do polímero utilizado, PCL.

Propriedades	
Massa Molecular, Mn	80 000
Temperatura de Fusão	59 - 64°C
Unidade Estrutural	

Em síntese, a produção de matrizes de PCL temporárias e implantáveis, obtidas por electrofiação, permite (Edwards et al., 2004):

- prevenir a inflamação e a rejeição do implante pelo hospedeiro, pelo facto de se tratar de um polímero biocompatível cujos produtos de degradação são não tóxicos e metabolizáveis;
- degradação ajustável de modo a que os produtos sejam absorvidos pelo organismo dispensando remoção cirúrgica.

## 2.2 Formação dos eléctrodos

Sobre ambas as faces da matriz polimérica de PCL são depositados eléctrodos metálicos apropriados que constituem o cátodo e ânodo do dispositivo e, simultaneamente, os contactos eléctricos, figura 2.2.

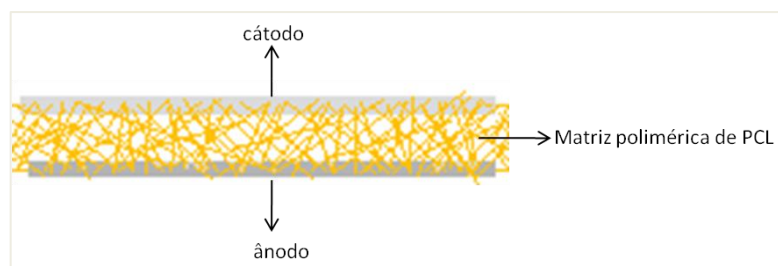


Figura 2.2. Esquema representativo da estrutura da biobateria desenvolvida.

Os eléctrodos integrados na biobateria permitem gerar um campo eléctrico que é impulsor da migração iónica no interior da matriz, possuindo, simultaneamente, a função de colectar as cargas eléctricas. Outro aspecto importante a ter em consideração na formação dos eléctrodos é a conservação da porosidade da matriz, o que é essencial para que o electrólito (fluido biológico) penetre pela membrana.

### 2.2.1 Evaporação térmica assistida por canhão de electrões

Com o intuito de manter a flexibilidade e a espessura reduzida da biobateria recorre-se à formação dos eléctrodos pela deposição física a partir da fase de vapor (em inglês *PVD*, *Physical Vapor Deposition*), através da qual o material seleccionado é aquecido, evaporando e deslocando-se até ao substrato onde se condensa sob a forma de filme com espessuras desde alguns nanómetros até vários micrómetros (Beckel et al., 2007; Seshan, 2002).

#### 2.2.1.1 Processo

O material a depositar sob a forma de filme fino é bombardeado por um feixe de electrões com elevada energia cinética proveniente de um filamento de tungsténio. Este feixe é colimado e posteriormente deflectido devido à existência de um campo magnético formado por acção de duas bobinas, para que o foco do feixe electrónico incida sobre a superfície do material a ser evaporado e ao mesmo tempo se afaste do cadinho. As partículas no estado gasoso são depositadas no porta-substratos, formando o filme fino (figura 2.3).

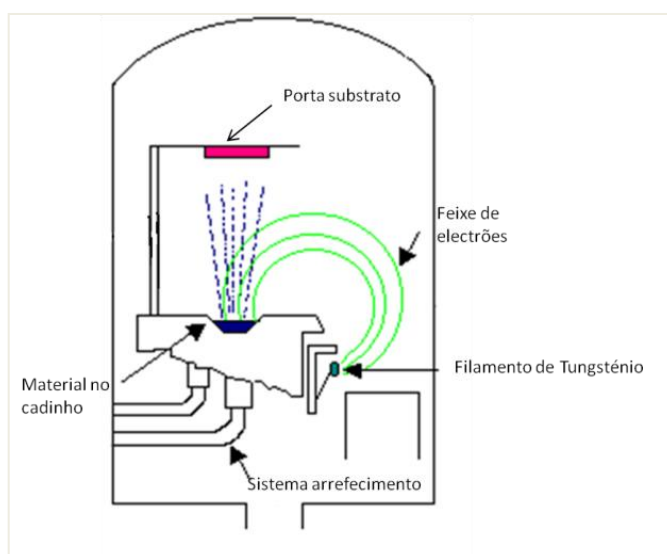


Figura 2.3. Esquema do processo de deposição assistida por canhão de electrões, adaptado do Web site da University of Texas At El Paso, 2010.

Com esta técnica apenas as fibras superficiais da membrana ficam revestidas com uma camada metálica o que permite manter a porosidade da membrana e, consequentemente, manter a sua actividade catalítica. Por outro lado, o uso de pequenas quantidades de matéria-prima, leva a que o dispositivo final tenha um baixo custo de produção.

### **2.2.2 Material dos Eléctrodos**

Os materiais constituintes dos eléctrodos devem ser escolhidos tendo em consideração que não podem conter substâncias nocivas ou tóxicas. Para além disso, devem ser biocompatíveis e biodegradáveis. Neste caso, a biocompatibilidade da biobateria seria garantida através da escolha de eléctrodos metálicos tais como, ouro, prata e titânio que são exemplos de materiais cuja biocompatibilidade está testada (Davis, 2003). Tratando-se de um estudo prévio, utilizam-se igualmente materiais de custo baixo. Num estudo mais avançado, deverão utilizar-se materiais tais como platina, ouro e outros biomateriais condutores. Na concepção das biobaterias como protótipo, consideraram-se para eléctrodos filmes finos de metais condutores, prata (Ag) e alumínio (Al), e uma liga metálica (AuNiCu).

## Capítulo 3: Técnicas e procedimento experimental

Neste capítulo são enumeradas e descritas as técnicas e procedimentos experimentais seguidos tendo em vista:

- ✓ a caracterização da solução polimérica;
- ✓ a produção da matriz de nano-microfibras poliméricas;
- ✓ a caracterização da membrana de PCL produzida: **propriedades morfológicas e estruturais obtidas** por Microscopia Electrónica de Varrimento, medidas de Porosidade e de Taxa de absorção; **composição química** por Espectroscopia de Infravermelho; **propriedades eléctricas e electroquímicas** obtidas por medidas de Tensão de circuito aberto (Voc), Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Electroquímica;
- ✓ a deposição dos eléctrodos e posterior caracterização pela técnica de Perfilometria e via Microscopia Electrónica de Varrimento;
- ✓ por fim, a caracterização eléctrica e electroquímica das estruturas produzidas via a realização de ensaios de Voltametria Cíclica. Estes resultados por sua vez, permitem avaliar e quantificar a eficiência dos dispositivos produzidos.

### 3.1 Caracterização da Solução

#### 3.1.1 Viscosimetria

Para determinar o valor da viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , do sistema de PCL em Cloreto de Metileno (CM) e Dimetilformamida (DMF), respectivamente a 75:25% (v/v), utilizou-se um método que tem por base a medição do tempo de escoamento, de diferentes soluções com concentrações na gama do regime diluído, através de um capilar por acção da gravidade. A determinação do tempo de escoamento do solvente puro no viscosímetro ( $t_0$ ) e o tempo de escoamento da solução no viscosímetro ( $t$ ) permitem o cálculo da viscosidade específica de uma solução com determinada concentração,  $C$ . Onde:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{t}{t_0} - 1 \quad \text{eq. 3.1}$$

A partir do gráfico,  $(\eta_{sp}/C)$  vs  $C$ , obtém-se o valor da viscosidade intrínseca ao extrapolar o valor de  $(\eta_{sp}/C)$  para uma concentração nula,  $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$  (Johnston et al., 1972).

### Procedimento experimental

Foram preparadas seis soluções de PCL ( $M_n \sim 80,000$ , Aldrich) de concentrações entre 0 - 0,005 ( $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) em Cloreto de Metileno (António Cruz, Material de Laboratório, LDA) e N,N-Dimetilformamida (Emplura) respectivamente a 75:25% (v/v). No viscosímetro *Ubbelohde AVS 400* fornecido pela *Schott Gerate*, foram medidos os tempos de escoamento automaticamente para as diferentes concentrações, a uma temperatura constante de  $24,8 \pm 0,1$  °C, com uma resolução de  $\pm 0,001$  s. Cada medida foi repetida cinco vezes.

## 3.2 Electrofiação

Na tabela 3.1 enuncia-se o equipamento e respectivo fabricante, empregue na montagem experimental.

Tabela 3.1. Equipamento, com o respectivo fabricante, usado na montagem para o processo de electrofiação.

Equipamento	Fabricante
Bomba infusora	<i>Kd Scientific</i>
Seringa Graduada 1ml	<i>Terumo</i>
Agulha	<i>Nordson EFD</i> , calibre 21G
Fonte de Tensão	<i>Glassman High voltage, inc.</i>

### Procedimento experimental

Cada solução foi introduzida na seringa, removendo manualmente o ar residual presente. Seguidamente, inseriu-se a agulha. Colocou-se a seringa numa montagem idêntica à figura 2.1. A seringa é fixada na bomba infusora, na qual se programa o diâmetro da seringa utilizada e o caudal que se pretende constante. A fonte de alta tensão foi conectada à agulha e por sua vez o colector foi conectado à terra. É ilustrado na figura 3.1 o posicionamento do colector relativamente à ponta da agulha. O colector é posicionado em frente à bomba infusora, alinhando o centro da folha de cartolina com a ponta da agulha (figura 3.1 a)). De seguida, desloca-se o colector cerca de 5 cm ( $\Delta y$ , figura 3.1 b)) e procede-se à deposição de fibras.

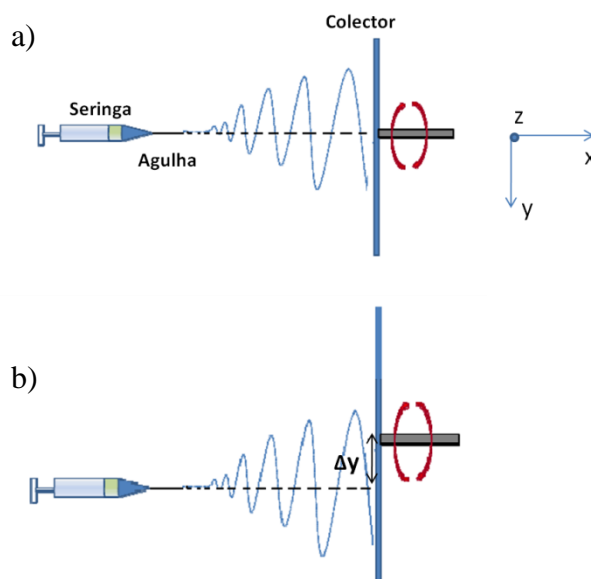


Figura 3.1. Esquema do posicionamento do coletor rotatório: a) coletor alinhado com a ponta da agulha; b) deslocamento do coletor cerca de 5cm,  $\Delta y$  (Vidinha, 2008).

A electrofiação das soluções ocorreu à temperatura e condições atmosféricas ambiente. Para o estudo da morfologia das fibras em função da concentração, a deposição de fibras ocorreu durante 10 a 30 minutos. Para a produção das membranas a deposição ocorreu durante 2h, de forma a garantir espessura suficiente para realizar os testes de caracterização, figura 3.2.



Figura 3.2. Exemplo de deposição de fibras numa folha de cartolina com coletor rotatório sob duas perspectivas diferentes.



### 3.3 Caracterização das membranas

#### 3.3.1 Propriedades Morfológicas e Estruturais

##### 3.3.1.1 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

Para a observação da morfologia das fibras recorreu-se à microscopia electrónica de varrimento (SEM). Esta técnica possibilita a observação da superfície de uma amostra com alta resolução e posterior análise da morfologia das fibras. Neste trabalho foi usado o equipamento Zeiss DSM-962 do Cenimat/I3N.

Um feixe de electrões altamente energético é projectado sobre a superfície da amostra a examinar. Da interacção do feixe com a amostra resultam diferentes processos, entre os quais se destacam a emissão de electrões secundários. A formação de imagem é obtida através da captura destes electrões, por detectores específicos, que convertem a medição da corrente devido a estes electrões secundários de baixa energia num sinal que é transformado numa imagem (Egerton, 2005; Web site da Iowa State University, Materials Science and Engineering Dept., 2010).

##### *Procedimento experimental*

Pequenas amostras das membranas produzidas via electrofiação foram colocadas num suporte, e através de uma fita de carbono estabeleceu-se contacto eléctrico entre a superfície da amostra e o suporte. Para poderem ser observadas foram revestidas com uma película de ouro (evita acumulação de campos electrostáticos e providencia aumento no contraste da imagem). Procedeu-se à observação com ampliações de 3000 vezes.

##### 3.3.1.2 Porosidade

Procedeu-se ao cálculo das densidades aparentes das matrizes poliméricas de nano-microfibras e dos filmes densos obtidos a partir da solução de PCL. A densidade aparente de uma amostra de massa  $m$  e volume  $v$  é dada por:

$$\rho_{aparente} = \frac{m}{v} \quad \text{eq. 3.2}$$

A porosidade é calculada a partir da equação 3.3 (Ma et al., 2005),

$$Porosidade = \left( 1 - \frac{\rho_{aparente\ membrana\ fibras}}{\rho_{aparente\ filme}} \right) \times 100 \% \quad \text{eq. 3.3}$$

### 3.3.1.3 Taxa de absorção

A taxa de absorção das membranas produzidas é determinada, em intervalos de tempo pré-seleccionados, por imersão numa solução aquosa de NaCl 0,9 % (p/p):

$$\text{Taxa de absorção} = \frac{m_i}{m_0} \quad \text{eq. 3.4}$$

Onde  $m_i$  é a massa da amostra após determinado tempo de imersão e  $m_0$  a massa dessa mesma amostra seca.

### 3.3.2 Propriedades Composicionais

#### 3.3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foi empregue para avaliar a composição química das membranas e filmes densos produzidos. O equipamento usado: espectrofotómetro FT-IR Nicolet 6700 – Thermo Electron Corporation.

Esta técnica fornece um espectro de absorção ou de transmissão da radiação de infravermelho incidente na amostra em estudo. Neste espectro encontram-se os picos de absorção ou transmissão que correspondem à frequência de vibração das ligações dos átomos que constituem o material, sendo assim possível identificar os grupos funcionais que estão presentes na amostra. Uma ligação química pode apresentar vários picos correspondentes no espectro, pois são excitadas simultaneamente vibrações de distensão e de deformação, sendo que as vibrações de distensão aparecem a frequências mais elevadas do que as vibrações de deformação (Becker, 1997; Morrison, 1997; Web site da Beckman Institute of the California Institute of Technology, 2001). Portanto, é uma técnica que fornece informação qualitativa, podendo determinar-se a composição da amostra.

#### Procedimento

Faz-se uma prévia aquisição do “background” (a amostra não está inserida no porta-substratos) este consistirá na linha de base que vai ser subtraída durante a aquisição do espectro das amostras. Coloca-se no porta-substratos a amostra a analisar.

### 3.3.3 Propriedades Eléctricas e Electroquímicas

Para a caracterização das propriedades eléctricas e electroquímicas, utilizou-se um potenciostato da Gamry Instruments, o modelo Reference 600 Potentiostat.

No laboratório, durante os ensaios, recorreu-se a uma célula electroquímica que em conjunto com este equipamento monitoriza a corrente ou tensão, figura 3.3 a).

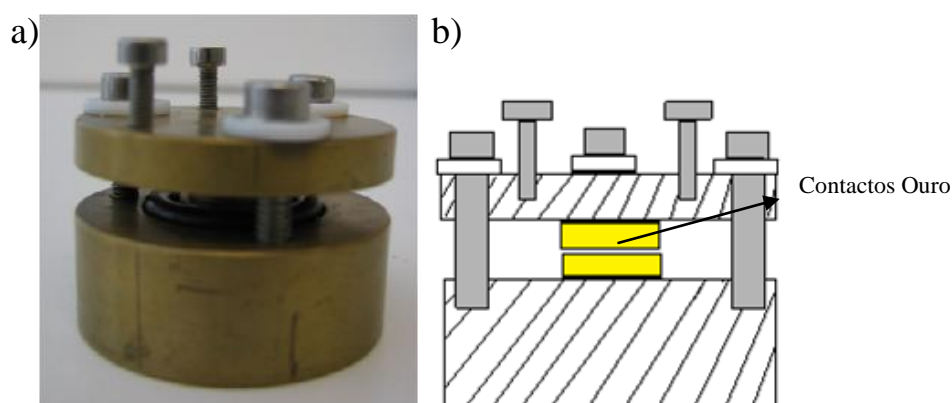


Figura 3.3. a) Fotografia da célula electroquímica utilizada; b) Esquema em corte da célula electroquímica.

Esta célula como se apresenta na figura 3.3 b) é composta por dois contactos circulares de ouro (cerca de  $1\text{cm}^2$ ), entre os quais se coloca a amostra a testar. Quando se pretende simular a influência de fluidos biológicos nos testes, imergem-se as amostras ou protótipos numa solução de 0,9% NaCl.

Foi usada uma configuração de dois eléctrodos ao invés da configuração convencional de três eléctrodos (eléctrodo de trabalho, contra-eléctrodo e eléctrodo de referência) (Bard, 2001).

Neste trabalho, o eléctrodo de referência e o contra-eléctrodo estão curto-circuitados, formando assim apenas um eléctrodo, pelo que as medições, de potencial eléctrico ou corrente, são efectuadas e controladas entre o **eléctrodo de trabalho (E-T)** e o **contra-eléctrodo (C-E)** (que também é o **eléctrodo de referência (Ref.)**), figura 3.4.

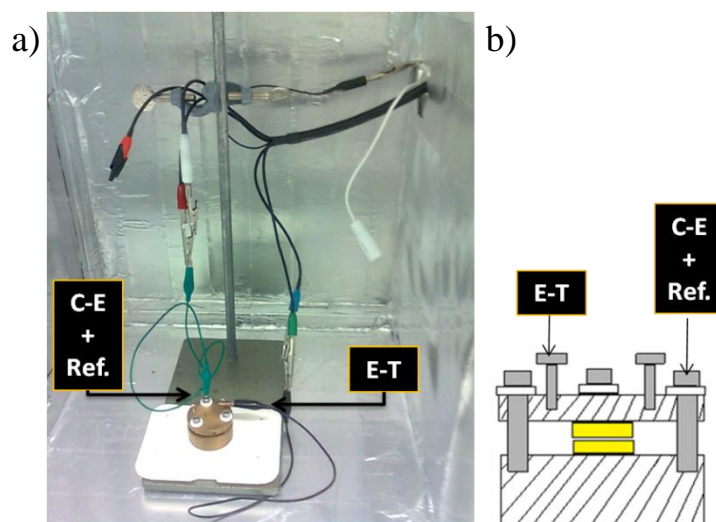


Figura 3.4. a) Montagem experimental no interior da caixa de Faraday com a indicação dos eléctrodos: contra-eléctrodo (C-E), eléctrodo de referência (Ref.) e eléctrodo de trabalho (E-T); b) Esquema em corte da célula electroquímica com a indicação dos eléctrodos.

A razão desta escolha prende-se essencialmente com o tipo de dispositivo a analisar, que efectivamente se trata de um dispositivo em estado sólido e com espessura reduzida (na ordem dos microns), que dificulta a inserção na montagem de um eléctrodo de referência (Baptista, 2009).

A caixa de Faraday a envolver a célula electroquímica serve para evitar interferências electromagnéticas e garantir a fiabilidade dos resultados.

### 3.3.3.1 Determinação da Tensão de Circuito Aberto

Se os eléctrodos não se encontram ligados, circuito aberto, o valor da corrente é igual a 0 A no circuito. Neste caso tem-se a *tensão de circuito aberto*,  $V_{oc}$ , que é definida como a tensão de equilíbrio quando os eléctrodos não se encontram ligados.  $V_{oc}$  corresponde ao valor máximo de tensão fornecido pela bateria.

### Procedimento experimental

No programa Gamry Instruments seleccionou-se a opção de **Open Circuit** para determinar a  $V_{oc}$  e verificar a sua evolução ao longo do tempo. Este ensaio teve a duração de 1h.

As propriedades electroquímicas neste estudo apresentam-se como sendo as mais relevantes para a compreensão do protótipo produzido permitindo deste modo vislumbrar a sua aplicabilidade. O estudo traduz-se na identificação do tipo de reacções que ocorrem no interior da matriz polimérica, mas também na compreensão da interacção dos eléctrodos com a membrana e a sua contribuição para o comportamento electroquímico do protótipo.

### 3.3.3.2 Voltametria Cíclica (VC)

Esta técnica permite a detecção de reacções electroquímicas, assim como a avaliação dos mecanismos e velocidade de transferência de electrões nos processos envolvidos.

É feito um varrimento do potencial aplicado aos eléctrodos com uma taxa constante em ambos os sentidos (positivo e negativo). A corrente resultante é registada durante um número finito de ciclos obtendo-se um número finito de voltamogramas (corrente vs tensão). Tendo em consideração que o valor de corrente eléctrica corresponde ao número de cargas que atravessa determinada secção por unidade de tempo e que numa reacção redox, cada electrão transferido contribui para a magnitude da corrente eléctrica, a partir destes voltamogramas são retiradas informações qualitativas e quantitativas ao analisar:

- Corrente e potencial dos picos anódicos e catódicos presentes;
- Quantidade de carga trocada reversivelmente nos processos de oxidação-redução;
- Dependência dos picos de corrente com a velocidade de varrimento;
- Reversibilidade do processo (Wang, 2000; Monk, 2001).

### *Procedimento experimental*

No programa Gamry Instruments seleccionou-se a opção **Cyclic Voltametry** e realizaram-se vários ensaios sob diferentes condições, seleccionando-se valor para o número de ciclos do ensaio, a velocidade de varrimento e os limites do intervalo de tensão aplicada.

### 3.3.3.3 Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIE)

Esta técnica é utilizada para obter informações sobre propriedades eléctricas de materiais e interfaces, e assenta em medições de impedância,  $Z^*(\omega)$  realizadas para uma ampla gama de frequências (frequência angular,  $\omega=2\pi f$ ).

Numa célula electroquímica, composta por eléctrodo / solução/ eléctrodo, o transporte de carga entre os eléctrodos (Resistência eléctrica, R) e adsorção de carga sobre os eléctrodos (Capacidade, C), podem ser representados por um circuito equivalente constituído por uma resistência e condensador em paralelo (circuito RC).

A análise do gráfico de Nyquist ( $-Z_{\text{img}}$  vs  $Z_{\text{real}}$ ) permite a determinação da resistência eléctrica e capacidade do sistema, como se demonstra na figura 3.5.

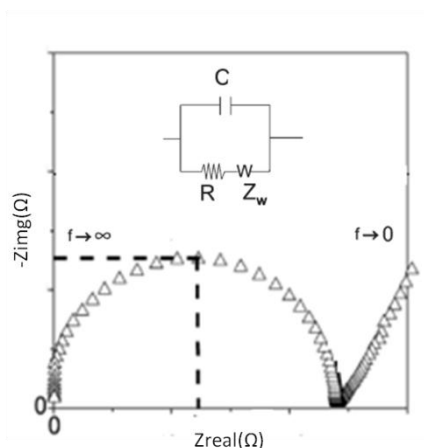


Figura. 3.5. Gráfico de Nyquist para o sistema (eléctrodo/ solução/ eléctrodo) e o circuito eléctrico equivalente, adaptado de Vázquez, 2010.

São retirados dois parâmetros da análise do semi-círculo:  $R$  que é a medida do diâmetro e a frequência de relaxação característica,  $\omega$ , obtida no valor máximo do semi-círculo para a qual corresponde  $\omega RC = 1$ , sendo  $RC = \tau$  o tempo de relaxamento. Em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão, região linear com ângulo de fase  $\pi/4$ , correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg,  $Z_W$  (Carvalho et al., 2006).

No caso de sistemas complexos, como é o caso analisado, não se espera visualizar um único tempo de relaxamento e os semicírculos associados não são perfeitos (Vázquez, 2010; Bard, 2001).

Esta técnica é utilizada para obter informações sobre a transferência de cargas no dispositivo (membrana impregnada de solução electrolítica) e, consequentemente, sobre a condutividade. Neste caso o gráfico de Nyquist depende fortemente da estrutura da membrana. A resistência pode ser obtida ao associar os dados experimentais ao circuito equivalente e assim a condutividade ( $\sigma$ ) do sistema ou material é calculada a partir da equação 3.5.

$$R = (1/\sigma)(\text{espessura}/\text{área}) \quad \text{eq 3.5}$$

### *Procedimento experimental*

No programa Gamry Instruments seleccionou-se a opção **EIS** e o ensaio foi realizado com amplitude de tensão AC igual a 10 mV e num intervalo de frequências de 0,01Hz-10<sup>6</sup>Hz.

### 3.4 Evaporação Térmica em Vácuo assistida por Canhão de Electrões

O equipamento de deposição térmica por canhão de electrões existente no CEMOP apresenta-se na figura 3.6.

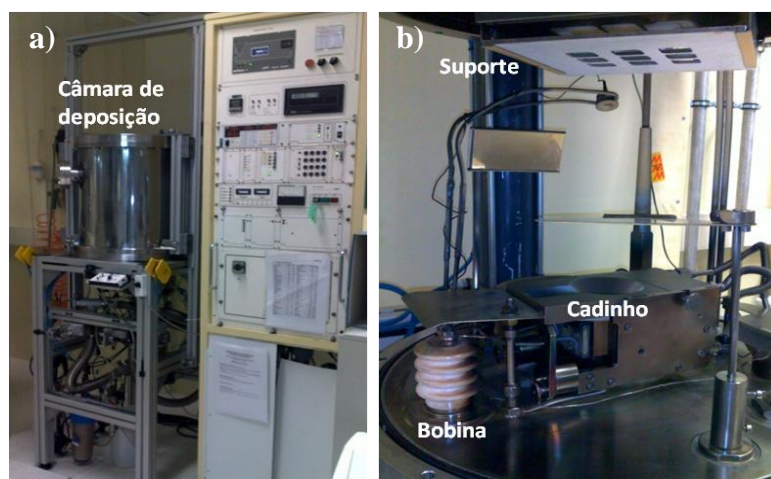


Figura 3.6. a) Equipamento de deposição assistida por canhão de electrões existente no CEMOP; b) Interior da câmara de deposição.

No porta-substratos foram colocadas amostras das matrizes poliméricas produzidas e um substrato de vidro para posterior medição das espessuras. Foi executada a deposição de películas finas de alumínio (Al) e prata (Ag). Na tabela 3.2 apresentam-se os parâmetros experimentais das deposições.

Tabela 3.2. Condições de deposição térmica assistida por canhão de electrões.

Parâmetro	Al	Ag
Pressão Inicial (mbar)	$2,3 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$
Temperatura Inicial (°C)	20	18
Temperatura água (°C)	6	8
Temperatura final (°C)	24	28
Corrente (A)	0,15	0,03
Taxa Evaporação ( $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ )	10	2-3
Pressão Final (mbar)	$7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
Espessura ( $\text{\AA}$ )	2000	2000

### 3.5 Perfilometria

Recorreu-se ao perfilómetro *Veeco Dektak3* para a determinar as espessuras dos filmes depositados nos substratos de vidro (superfície plana), uma vez que a superfície da membrana é extremamente irregular e não seria possível uma correcta medição da espessura depositada directamente sobre este substrato. É fundamental a existência de um degrau que permita a determinação da espessura dos filmes depositados. O degrau foi construído por mascaramento, através da utilização de fita Kapton. O perfilómetro utilizado é constituído por uma agulha com ponta de diamante que percorre o substrato na direcção do degrau e assim é possível traçar um perfil de acordo com as deflexões verticais (DEKTAK Surface Profilometer Standard Operating Procedures).

#### *Procedimento experimental*

Colocou-se a amostra na posição correcta (degrau na direcção do percurso da agulha) e determinaram-se os parâmetros da medição: distância a percorrer pela agulha, velocidade e tempo. Por fim, com o auxílio das ferramentas de análise determinou-se a espessura do filme a partir do degrau entre o filme e o substrato de vidro.



## Capítulo 4: Resultados e Discussão

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados alcançados ao longo do trabalho realizado.

Numa primeira fase, foi determinado o conjunto de factores mais favoráveis para o processo de electrofiação e obtenção da membrana polimérica adequada para estes dispositivos. Foi escolhido um valor de referência para a concentração de PCL a partir da análise dos resultados obtidos da electrofiação das soluções de PCL com diferentes concentrações. Este procedimento permitiu definir os limites da variação da concentração de PCL tendo em consideração a morfologia das fibras produzidas.

Nesta fase foram também determinadas as condições padrão (potencial, distância, fluxo) para a electrofiação da referida solução.

Numa segunda fase, após a produção da matriz polimérica, realizaram-se os testes de caracterização que permitiram obter informações quantitativas e qualitativas. A partir destes resultados é possível aferir sobre a viabilidade da aplicação de uma membrana composta por microfibras de PCL num dispositivo electroquímico.

Posteriormente, procedeu-se à caracterização dos eléctrodos metálicos formados e à análise do comportamento eléctrico e electroquímico do dispositivo. Por último, realizou-se um pequeno protótipo como demonstrador da tecnologia estudada.

### 4.1 Caracterização da Solução

#### 4.1.1 Viscosidade Intrínseca

Para a caracterização da solução de PCL em Cloreto de Metileno (CM) e Dimetilformamida (DMF) respectivamente a 75:25% (v/v) recorreu-se à determinação do valor da viscosidade intrínseca. Na tabela 4.1 apresentam-se os valores médios do tempo de escoamento para cada solução (média de 5 passagens da solução através do capilar) com o respectivo valor de viscosidade específica.

Tabela 4.1. Valores obtidos para o tempo de escoamento de solvente puro no viscosímetro  $t_0$ , e tempo de escoamento da solução no viscosímetro  $t_i$ , a uma temperatura de 24,8°C. Determinação da viscosidade específica  $\eta_{sp}$ .

$C(\text{g.ml}^{-1})$	$t_0$ (s)	$t_i$ (s)	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/C$ ( $\text{ml.g}^{-1}$ )
0,000	50,468	-----	-----	-----
0,001		56,192	0,113	113,418
0,002		63,164	0,252	125,783
0,003		70,290	0,393	130,921
0,004		77,840	0,542	135,591
0,005		86,778	0,719	143,893

A partir dos valores apresentados na tabela, é possível determinar graficamente a viscosidade intrínseca, figura 4.1.

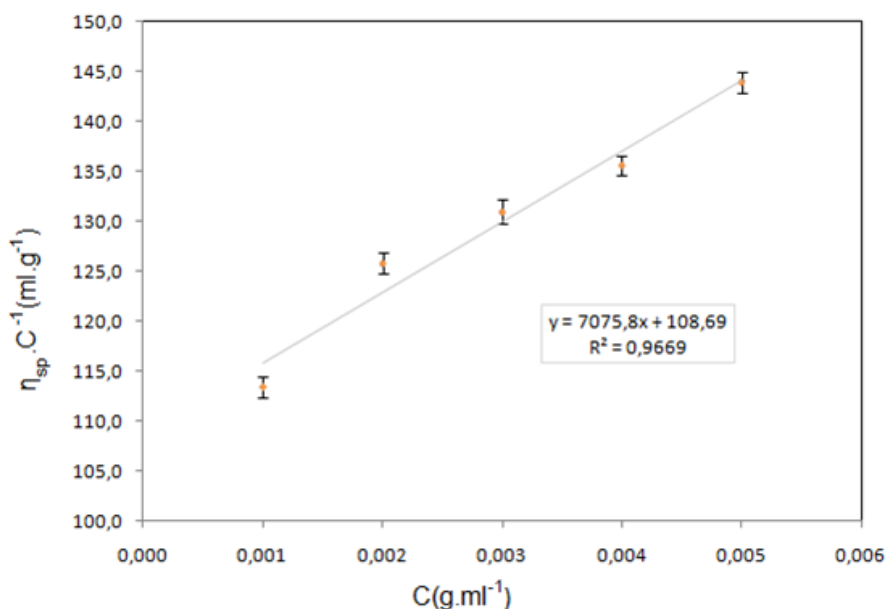


Figura 4.1. Dependência da viscosidade específica em relação à concentração.

Ao extrapolar o valor de concentração para zero obtêm-se o valor de  $(108,7 \pm 1,0) \text{ ml.g}^{-1}$  para a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ . Verifica-se que mantendo o sistema de solventes e aumentando a concentração de polímero na solução, a viscosidade específica aumenta de forma linear. Este comportamento é típico do regime diluído. O valor da concentração crítica para que exista enovelamento das cadeias poliméricas,  $C^*$ , é a concentração de transição entre o regime diluído e semi-diluído e pode ser calculada através do valor da viscosidade intrínseca da solução ( $C^* = 1/[\eta]$ ). Para este sistema tem-se que  $C^*$  é igual a  $9,2 \text{ mg.ml}^{-1}$ . Assim, para que

seja possível a electrofiação de uma solução de PCL com este sistema de solventes, a concentração de polímero terá de ser igual ou superior a  $9,2\text{mg.ml}^{-1}$ .

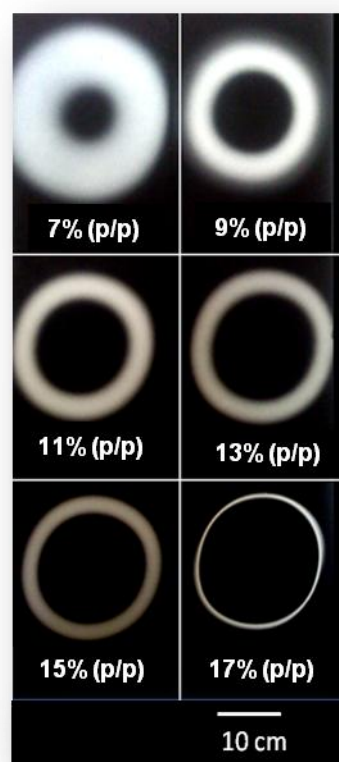
## 4.2 Caracterização das fibras produzidas

Prepararam-se 6 soluções de PCL com concentrações distintas para o estudo da influência da concentração da solução na produção de fibras (tabela 4.2). Pretendeu-se averiguar a influência da variação deste parâmetro na produção de fibras, mantendo fixos os restantes, nomeadamente a sua correlação com a morfologia das fibras obtidas.

Tabela 4.2. Soluções com diferentes concentrações de PCL num sistema com viscosidade intrínseca de  $108,69\text{ ml.g}^{-1}$ .

$[\eta](\text{ml.g}^{-1})$	%(p/p)	$C(\text{g.ml}^{-1})$
108,69	7	0,087
	9	0,112
	11	0,137
	13	0,174
	15	0,203
	17	-

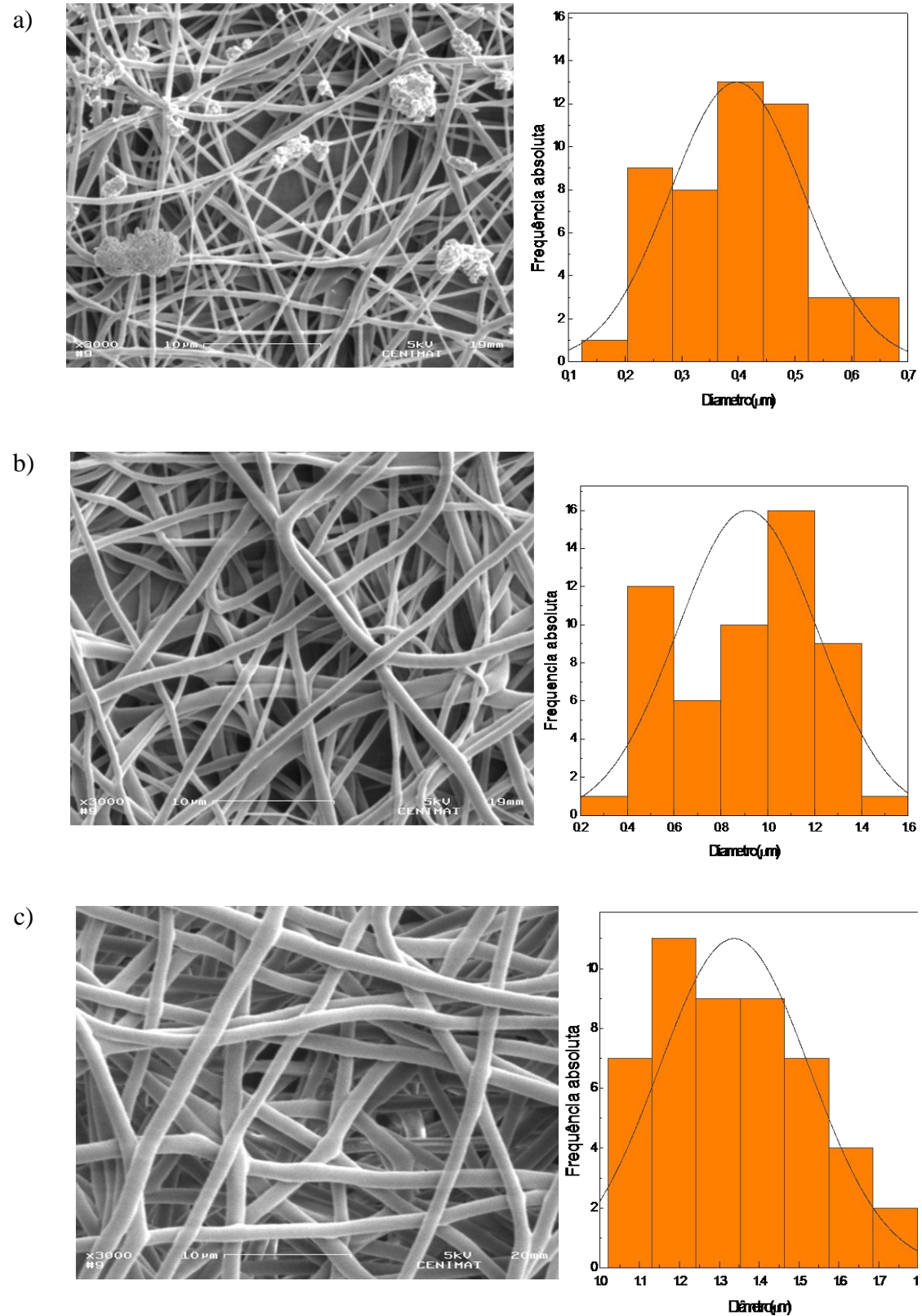
Os parâmetros do processo (tensão, distância, caudal) de electrofiação foram testados de modo a que este fosse estável para a produção de fibras. A tensão variou entre 10 a 20kV, a distância do colector de 10 a 15 cm e o caudal de  $0,5$  a  $1\text{ml.h}^{-1}$ . Concluiu-se que as condições óptimas de produção associadas a este pré-estudo correspondem a um caudal de aproximadamente  $1\text{ml.h}^{-1}$ , uma tensão igual a **15kV** e uma distância aproximadamente igual a **10 cm**. A electrofiação de todas as soluções foi realizada sob estas condições de modo a concluir sobre o efeito da concentração do polímero e viscosidade na formação e morfologia das fibras.

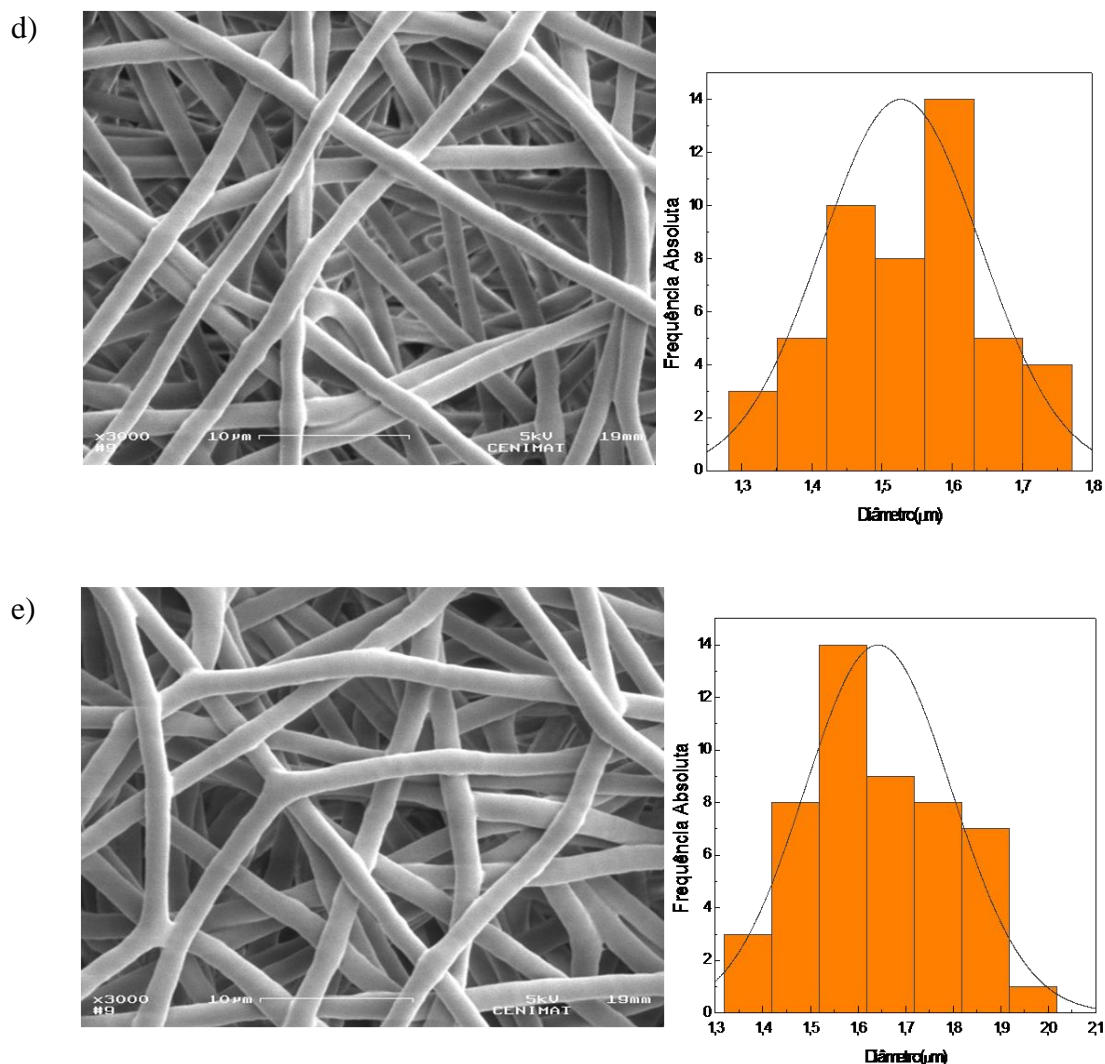


**Figura 4.2.** Imagem de deposição de fibras de PCL numa folha de cartolina, produzidas por electrofiação usando um colector rotatório, as soluções com diferentes concentrações de PCL e as condições óptimas de produção enunciadas no texto.

Na figura 4.2 apresentam-se fotografias das membranas (região branca) obtidas em função da concentração de PCL. É evidente a influência da concentração na área da membrana depositada sobre o colector (folha de cartolina). Essa influência está relacionada com o facto do aumento de concentração ser acompanhado do aumento de viscosidade, provocando uma maior dificuldade no estiramento da solução.

A influência da concentração nas características microscópicas das fibras foi analisada via SEM. As imagens de SEM da figura 4.3 a), b), c), d) e e) apresentam as fibras obtidas para as concentrações de PLC de 7, 9, 13, 15 e 17% (p/p), respectivamente. Com o auxílio de um programa de processamento de imagem (ImageJ) foi possível determinar o diâmetro das fibras. A distribuição de diâmetros obtida para cada concentração encontra-se na figura 4.3 ao lado da respectiva imagem de SEM.





**Figura 4.3.** Fotografias (SEM) com ampliação x3000 das fibras produzidas por electrofiação (caudal=1ml.h<sup>-1</sup>; distância=10cm; tensão=15kV; alvo giratório) com concentrações de PCL (Mw=80,000): a) 7% (p/p); b) 9 % (p/p); c) 11 % (p/p); d) 13 %(p/p); e) 15 % (p/p).

Da análise das imagens de SEM apresentadas (figura 4.3), verifica-se que à medida que a concentração de polímero aumenta a morfologia das fibras altera-se. Para a concentração mais baixa (7% p/p) verifica-se a existência de contas e uma grande dispersão nos diâmetros das fibras. Com o aumento da concentração de PCL para 9% (p/p) verifica-se a eliminação de contas mas uma grande variabilidade no diâmetro das fibras. Um aumento incremental da concentração de PCL promove o aumento do diâmetro médio das fibras e a diminuição da dispersão, situação esta que se verifica também para as concentrações superiores (até 15% (p/p)).

Para concentrações mais elevadas, verifica-se uma total fusão das fibras, conforme mostra a figura 4.4. Neste caso não é viável a medição dos diâmetros.

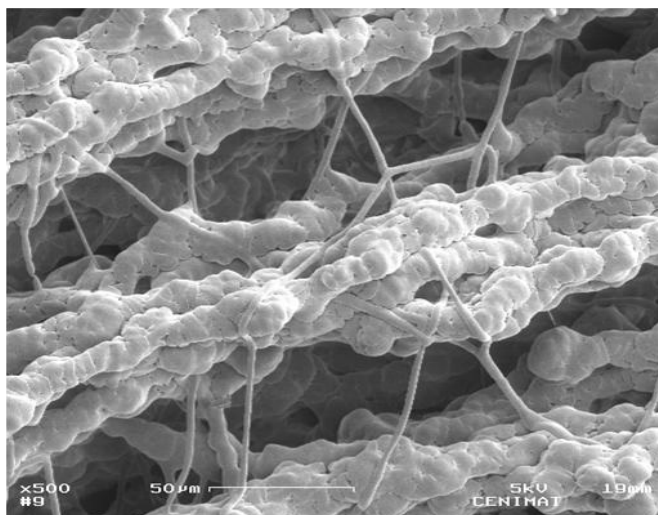


Figura 4.4. Fotografia (SEM) com ampliação 3000 das fibras produzidas a partir de electrofiação (caudal=1ml.h<sup>-1</sup>; distância=10cm; tensão=15kV; alvo giratório) da solução com concentração de PCL 17 % (p/p).

#### 4.2.1 Número de Berry

A determinação (tabela 4.3) e representação gráfica do número de Berry (figura 4.5) permitem determinar em que condições se conseguem produzir fibras isentas de defeitos.

Tabela 4.3. Diâmetro médio das fibras produzidas e número de Berry das soluções, em função da concentração de PCL.

$[\eta](\text{ml.g}^{-1})$	% (p/p)	$C(\text{g.ml}^{-1})$	$[\eta]C$	Diametro médio ( $\mu\text{m}$ )
108,694	7	0,087	9,441	0,40±0,12
	9	0,112	12,201	0,91±0,30
	11	0,137	14,912	1,35±0,20
	13	0,174	18,873	1,53±0,11
	15	0,203	22,020	1,64±0,15



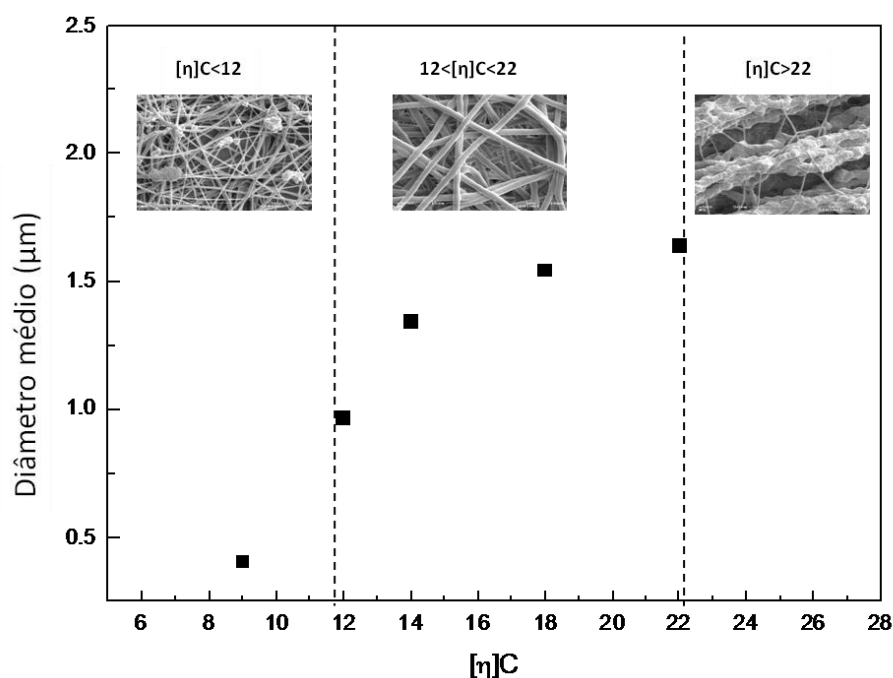


Figura 4.5. Gráfico de Diâmetro Médio vs Nº de Berry.

A partir da análise do gráfico da figura 4.5 foi possível estabelecer intervalos de valores de número de Berry, neste sistema de solventes, para os quais a morfologia das fibras é característica.

Para valores de número de Berry inferiores a 12, verifica-se a formação de contas. Por outro lado, para valores entre 12 e 22 observa-se a produção de fibras sem defeitos, ao contrário do que acontece com valores superiores a 22 onde existe a total fusão de fibras. Portanto, a concentração de PCL a utilizar encontra-se no intervalo intermédio, onde é possível a obtenção de fibras sem defeitos.

Considerando que se pretende produzir uma membrana que seja o suporte físico e separador do dispositivo (permeável à passagem de iões), esta terá que cumprir determinados requisitos, a saber:

- ✓ ausência de defeitos (contas e fibras fundidas);
- ✓ fibras cilíndricas e com distribuição apertada de diâmetros de modo a que a membrana seja mais uniforme e tenha uma maior área superficial;
- ✓ porosidade elevada;
- ✓ razão área superficial/volume elevada.

Perante os resultados obtidos, e de acordo com os requisitos exigidos, a solução a usar na produção das fibras será a que possui 13 % (p/p) de PCL. As fibras obtidas a partir da solução



de 13% (p/p) PCL exibem diâmetros regulares sem quaisquer tipos de contas ou fibras fundidas, apresentando um estiramento apropriado devido a um tempo de voo adequado à evaporação dos solventes. O diâmetro médio das fibras obtidas é  $(1,53 \pm 0,11) \mu\text{m}$ .

Deste modo, determinou-se que esta solução seria usada como solução base para o trabalho, de forma a se ter controlo sobre a qualidade e morfologia das fibras.

### 4.3 Produção da membrana de PCL 13% (p/p) em CM e DMF a 75:25% (v/v).

Após a selecção dos parâmetros indicados para a obtenção da membrana, procedeu-se à electrofiação durante 2h com humidade e temperatura entre 30-45% e 24-28°C, respectivamente.

A medição da espessura das membranas foi efectuada com um micrómetro. O valor de espessura corresponde a uma média de 10 valores de cada amostra, tendo-se obtido valores entre 100 e 200  $\mu\text{m}$ .

### 4.4 Caracterização da Membrana produzida

Nesta fase pretende-se aferir as propriedades Morfológicas e Estruturais, Composicionais, Eléctricas e Electroquímicas da membrana produzida.

#### 4.4.1 Propriedades Morfológicas e Estruturais

##### 4.4.1.1 Porosidade

Os filmes foram produzidos a partir de uma solução de 13 % (p/p) de PCL em Cloreto de Metileno. Neste caso, o sistema de solventes (MC e DMF) utilizado para o processo de electrofiação não foi necessário, pois pretende-se a evaporação rápida dos solventes. A DMF sendo menos volátil que o MC foi eliminada neste processo.

O filme foi produzido com o auxílio de um equipamento próprio para o efeito (*Automatic Film Applicator, Brave Instruments*). Na tabela 4.4 estão presentes os valores das densidades da membrana produzida e filmes densos de PCL, assim como o cálculo da porosidade da membrana.

Tabela 4.4. Valores de densidade da membrana e filme denso e respectiva porosidade da membrana.

	Largura (cm)	Comprimento (cm)	Massa (g)	Espessura (mm)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)
Memb.	3,55	1,48	0,01	0,12	0,19	85,48
Filme	3,40	1,85	0,06	0,07	1,30	

A membrana de PCL produzida apresenta uma porosidade elevada, aproximadamente de 86%, tal como se pretende para a aplicação em questão.

#### 4.4.1.2 Taxa de absorção

Para este ensaio utilizou-se uma amostra da membrana produzida de PCL com espessura igual a 120  $\mu\text{m}$  e massa inicial de 0,0460g. Numa caixa de petri isolada com parafilme deixou-se a membrana imersa numa solução de NaCl 0,9 % (p/p) por um período de tempo que variou entre 15 e 10230 minutos (aproximadamente 7 dias), tal como se indica na tabela 4.5.

Tabela 4.5. Tempo escolhido para a imersão da amostra na solução de NaCl.

Tempo(min)	15	40	60	120	180	300	360	3000	4530	8730	10230
------------	----	----	----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	-------

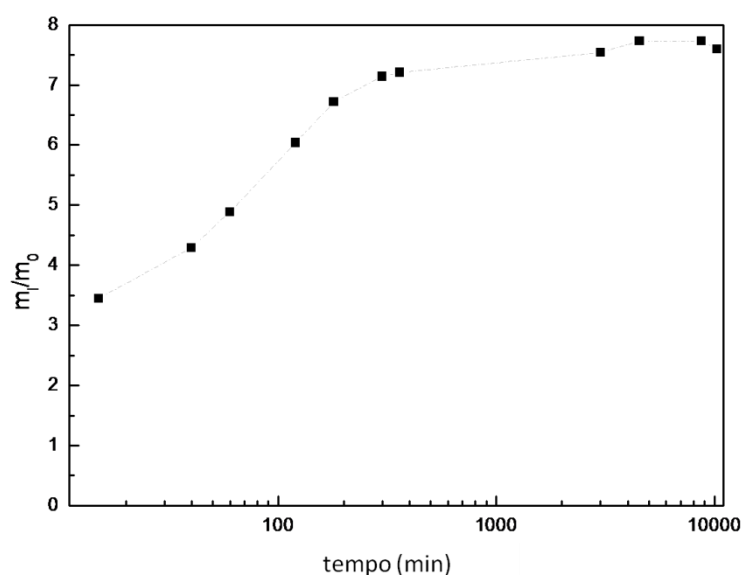


Figura 4.6. Gráfico de Taxa de absorção vs tempo.

No gráfico da figura 4.6 verifica-se que a partir de 6 horas de imersão a membrana chega a um ponto de saturação e não tem capacidade de absorver mais solução. Neste ponto atinge-se a taxa de absorção máxima de, aproximadamente, 720 % ( $m_i/m_0=7,2$ ).

### 4.4.2 Propriedades Composicionais

#### 4.4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro da figura 4.7 mostra o tipo de ligações químicas presentes na estrutura da membrana e do filme denso de PCL.

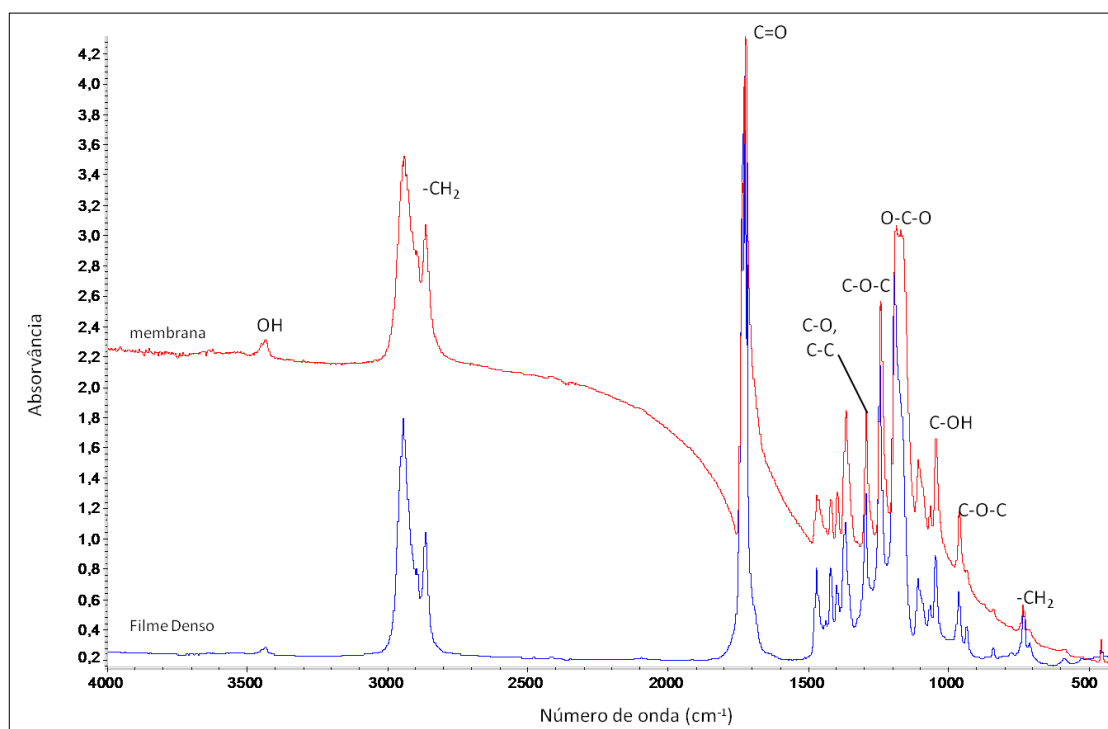


Figura 4.7. Espectro de infravermelho obtido a partir da membrana e do filme denso de PCL.

Na tabela 4.6 estão indicados os valores dos picos e respectivos grupos funcionais associados.

Tabela 4.6. Número de onda correspondente ao tipo de vibração e ligação presentes na membrana de PCL.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos
3437	Distensão O-H...H (hidróxilo) ( Becker, 1997)
2941	Distensão assimétrica CH <sub>2</sub> ( Mobarakeh, 2008; Becker, 1997)
2866	Distensão simétrica CH <sub>2</sub> ( Mobarakeh, 2008; Becker, 1997)
1724	Distensão C=O...H (carbonilo)( Mobarakeh, 2008; Becker, 1997)
1293	Distensão C-O, C-C (éster)( Mobarakeh, 2008; Becker, 1997)
1240	Distensão assimétrica C-O-C (éster)( Mobarakeh, 2008; Becker,1997)
1186	Distensão O-C-O (éster) ( Becker, 1997)
1045	Distensão C-OH (álcool primário) (Becker, 1997)

961	Distensão simétrica C-O-C (éster) (Verma, 2005)
732	Deformação CH <sub>2</sub> (Becker, 1997; Verma, 2005)

Verifica-se a presença de uma banda correspondente às vibrações relacionadas com a distensão das ligações O-H a  $3470\text{ cm}^{-1}$ . Existe também a  $1727\text{ cm}^{-1}$  a vibração da distensão das ligações C=O, a  $1293\text{ cm}^{-1}$  vibrações de distensão das ligações C-O e C-C associada ao grupo éster. Assim como, a  $1240\text{ cm}^{-1}$  a banda característica típica da distensão assimétrica das ligações C-O-C. A vibração de distensão da ligação C-OH, dos álcoois primários está presente a  $1045\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.3 Propriedades Eléctricas e Electroquímicas

##### 4.4.3.1 Determinação da Tensão de Circuito Aberto

Este ensaio realizou-se durante um período de 1 hora de modo a verificar a estabilidade da própria membrana. A figura 4.8 mostra a evolução do valor de  $V_{OC}$  ao longo desse período de tempo. A  $V_{OC}$  estabiliza em cerca de 0,4 V após 15 min.

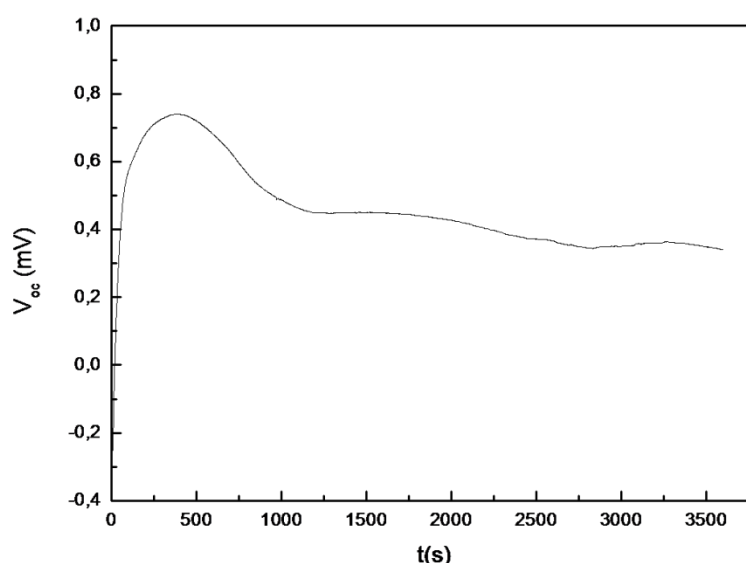


Figura 4.8. Gráfico de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de membrana de PCL com espessura de  $280\text{ }\mu\text{m}$  após a imersão numa solução de NaCl 0,9%(p/p). Ensaio realizado durante um período de 1 hora (3600 s).

##### 4.4.3.2 Voltametria Cíclica

Com os ensaios de Voltametria cíclica realizados foi possível avaliar o desempenho electroquímico das membranas de PCL produzidas.

### Influência do electrólito

Na figura 4.9 mostram-se os voltamogramas obtidos com a membrana seca, membrana imersa em água destilada e membrana imersa com solução 0,9% (p/p) de NaCl. Foi utilizada uma amostra com área de  $1\text{ cm}^2$  e espessura de  $280\mu\text{m}$  e os resultados são referentes ao ciclo 3 de cada ensaio.

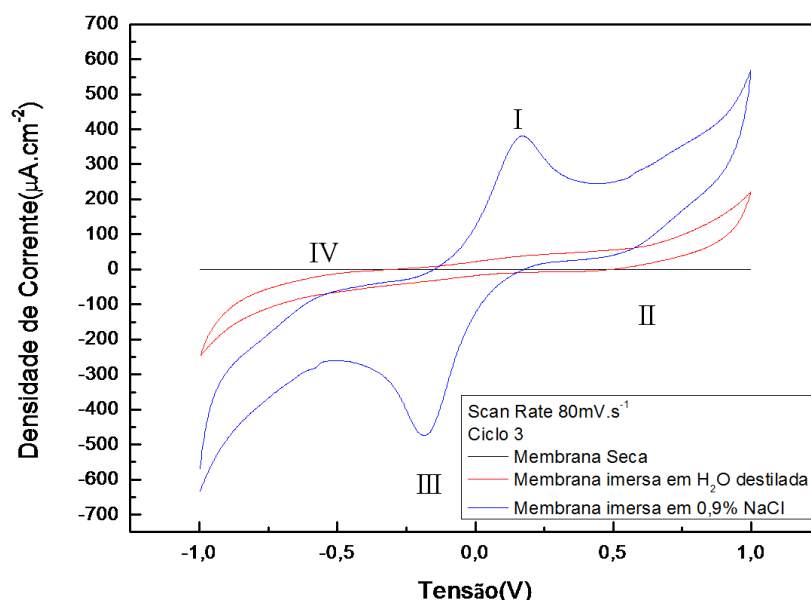


Figura 4.9. Voltamograma da membrana de PCL (espessura igual a  $280\mu\text{m}$  e área de  $1\text{cm}^2$ ) seca, na presença de solução aquosa de NaCl e água destilada.

O voltamograma para a membrana seca apresenta valores de densidade de corrente a variarem numa gama de valores entre  $20$  e  $40\text{ nA.cm}^{-2}$ .

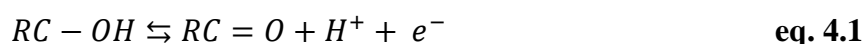
Quando imersa em  $\text{H}_2\text{O}$  a membrana apresenta um comportamento típico de **difusão de cargas eléctricas**. A imersão da membrana em água destilada permite a incorporação de moléculas ( $\text{H}_2\text{O}$ ) nas fibras. Uma vez que o transporte de protões depende do nível de hidratação das fibras presentes na membrana e da estrutura do polímero, é possível que se verifique a ocorrência de dois tipos de transporte de protões. Por um lado, a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  transporta grupos  $\text{H}^+$  na forma de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , sendo este tipo de transporte denominado de mecanismo veicular (Wu, 2009). Por outro lado, os protões podem difundir-se através da formação/quebra de ligações de hidrogénio entre as moléculas de polímero (ligações intra e intermoleculares), assim como entre as próprias moléculas de água – Mecanismo de *Grotthuss* (Agmon, 1995). Estes fenómenos não originam picos redox, apenas existe um fluxo de cargas no interior da matriz polimérica o que implica um aumento na densidade de corrente.

A imersão na solução aquosa de NaCl a 0,9 (p/p) (composição idêntica à do soro fisiológico que pretende simular fluidos biológicos tais como suor) leva à incorporação de iões de maiores dimensões ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ) e moléculas de solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) na estrutura da membrana. Com a adição de iões de maiores dimensões verifica-se o aumento na densidade de corrente eléctrica e o aparecimento de inflexões simétricas a  $\pm 0,6\text{V}$  e picos simétricos  $\pm 0,2\text{V}$  que são indicativos da ocorrência de reacções redox. Tendo em consideração o varrimento no sentido directo do potencial (sentido *forward*) existe um pico anódico nos  $0,2\text{V}$  em seguida uma inflexão catódica nos  $0,6\text{V}$  e um pico catódico a  $-0,2\text{V}$  e por fim uma inflexão anódica a  $-0,6\text{V}$ .

A inflexão catódica e anódica, respectivamente II e IV, apresentam uma separação significativa entre si o que recai num possível processo *quasi-reversível*. Neste tipo de sistemas observa-se a transferência de cargas através de uma interface, o que pode englobar a transferência de iões para os eléctrodos de ouro (Wang, 2000).

Estudos prévios (Baptista, 2009) demonstram que o mais provável seja a ocorrência da transferência de cargas (electrões) entre a membrana e eléctrodos, excluindo a hipótese da existência de interacção dos iões presentes com a superfície do eléctrodo. É importante atender à avaliação da resistência de transferência de cargas na interface membranas e eléctrodos, o que irá ser analisado adiante a partir da espectroscopia de impedância.

Relativamente ao pico anódico e catódico, respectivamente I e III, devido à sua localização sugerem um processo reversível, envolvendo provavelmente reacções redox que ocorrem no interior da matriz polimérica, em especial na superfície das fibras. Estas reacções estão provavelmente relacionadas com os grupos hidróxilo que devido à sua elevada reactividade podem oxidar dando origem a um grupo carbonílo e vice-versa. Sugere-se a seguinte reacção:



Considerando o que foi dito torna-se impreterível estudar a influência de vários parâmetros para melhor compreensão deste fenómeno, tais como a espessura e a porosidade da membrana de PCL e a velocidade de varrimento de potencial.

### *Influência da espessura da membrana de PCL*

Neste ensaio estudou-se a influência da espessura das membranas no comportamento electroquímico, comparando-se voltamogramas de membranas com espessuras respectivamente de 280  $\mu\text{m}$  e 600  $\mu\text{m}$  após adição de NaCl. Na figura 4.10 estão representados os voltamogramas correspondentes aos terceiros ciclos.

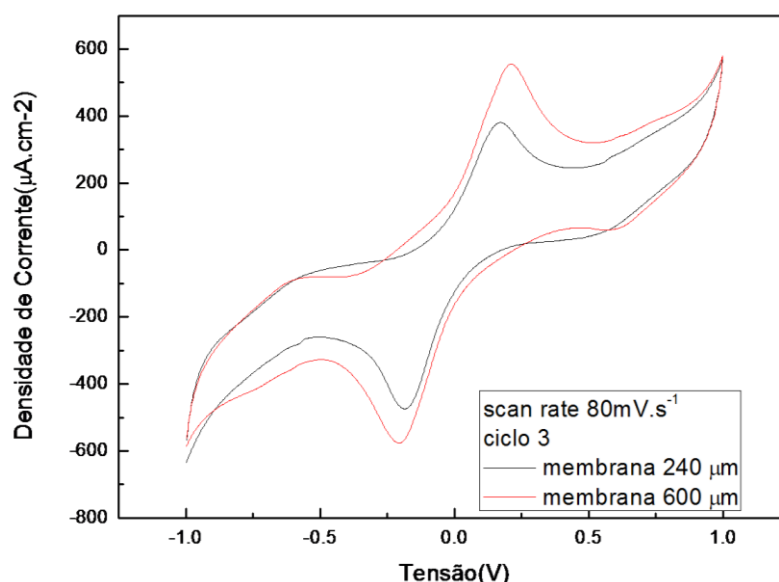


Figura 4.10. Voltamogramas para diferentes espessuras da membrana de PCL após a imersão na solução de NaCl.

A densidade de corrente nos picos associados às reacções redox que ocorrem à superfície das fibras (a cerca de 0,2V) aumenta com o aumento de espessura. O aumento da espessura leva ao aumento da área superficial e, consequentemente, a um aumento dos sítios activos que promovem a ocorrência de reacções redox. Este ensaio corrobora o facto de as reacções redox estarem associadas à estrutura do polímero e não a outros fenómenos reaccionais. No entanto, para se obter uma outra prova deste facto, realizou-se um ensaio de voltametria cíclica num filme denso de PCL.

### *Influência da porosidade: Membrana vs Filme denso de PCL*

No presente ensaio comparou-se o comportamento electroquímico de uma membrana de PCL produzida por electrofiação (porosa) com o de um filme denso de PCL (não poroso), figura 4.11.

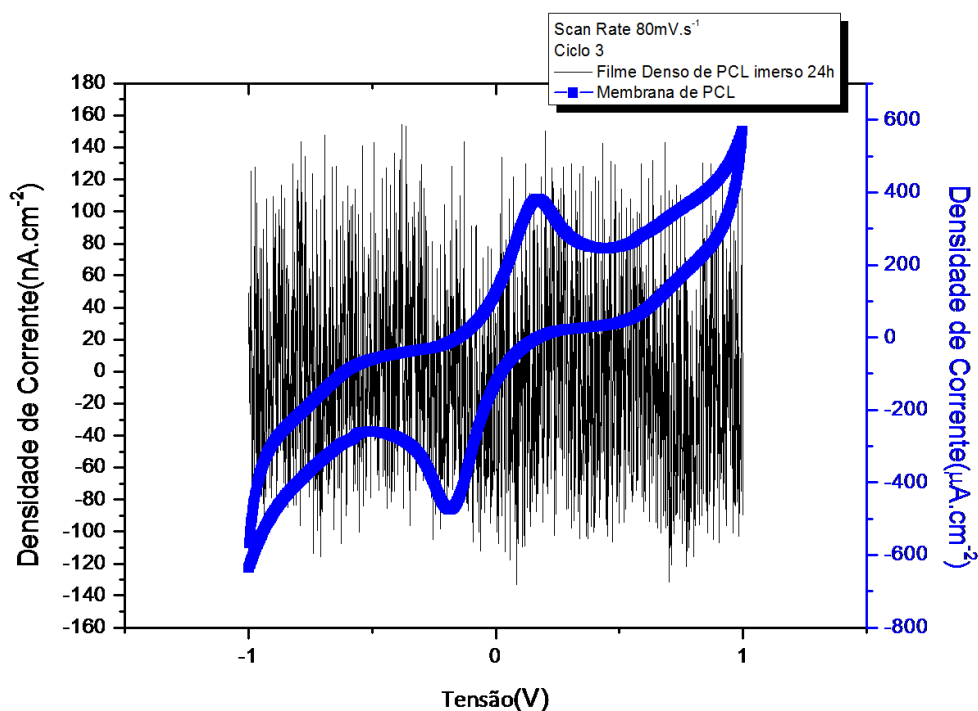


Figura 4.11. Voltamograma para filme denso de PCL com espessura 70μm, seco e após a imersão na solução de NaCl durante um período de 24h.

Os resultados da figura 4.11 confirmam que as reacções electroquímicas são devidas às reacções redox que ocorrem à superfície das fibras, excluindo assim a possibilidade dessas reacções estarem associadas a fenómenos de oxidação-redução na interface da membrana com os eléctrodos, uma vez que estas não acontecem no filme denso de PCL.

Uma vez que as reacções redox que ocorrem têm a sua dinâmica, a velocidade de varrimento do potencial é um factor importante que influencia a detecção ou não dessas reacções. Assim foram também realizados ensaios que permitiram verificar essa influência.

#### *Influência da velocidade de varrimento do potencial*

Na figura 4.12 apresentam-se os voltamogramas de uma membrana de 600 μm após a adição de solução NaCl com varrimentos de 25, 40, 80, 100 e 120 mV.s<sup>-1</sup>.



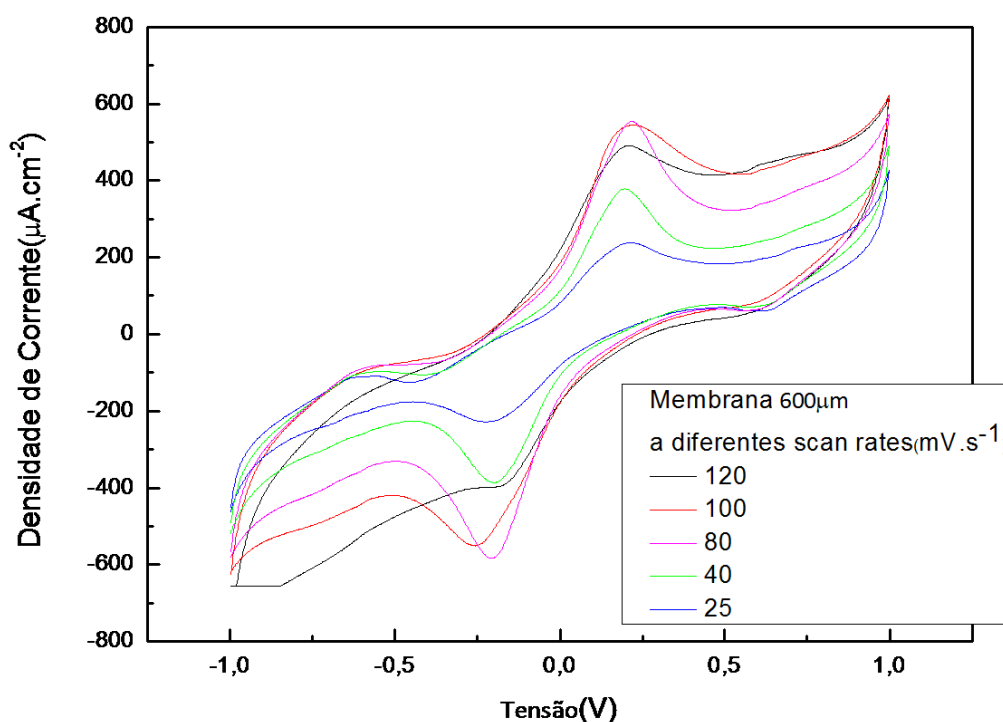


Figura 4.12. Voltamograma dos terceiros ciclos para diferentes velocidades de varrimento do potencial (*scan rate*) da membrana de PCL após a imersão na solução de NaCl.

De um modo geral verifica-se um aumento na densidade de corrente com o aumento da velocidade de varrimento.

De notar que nos picos entre o intervalo -0,2V e 0,2V o aumento da velocidade de varrimento é acompanhado do aumento de densidade corrente. Tal poderá estar relacionado com uma maior captação dos electrões resultantes das reacções redox, e portanto com a velocidade a que a reacção acontece. Porém verifica-se que existe um máximo para velocidades da ordem do 80mV/s e para velocidades superiores tem tendência a diminuir. O facto de a velocidade ser demasiado rápida pode levar a outro tipo de fenómenos reaccionais, desviando-se da reversibilidade, por outras palavras, é possível que as reacções redox sejam demasiado lentas ou existam reacções secundárias a elas acopladas (Wang, 2000).

A influência da velocidade de varrimento é determinante na análise do comportamento electroquímico, uma vez que se esta for demasiado elevada não permitirá detectar todas as reacções electroquímicas. Para velocidades de 25, 40 e 80  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , verifica-se um comportamento que é característico dos sistemas reversíveis, nestes casos a maior velocidade de transferência de cargas é controlado por difusão de cargas.

Em sistemas reversíveis a distância entre os picos não se deve alterar com a variação da velocidade do varrimento potencial e o rácio entre densidade de corrente catódica e a densidade de corrente anódica deve ser, aproximadamente, igual a um (tabela 4.7).

Tabela 4.7. Relação de dependência entre a distância entre picos de oxidação e redução e rácio entre densidade de corrente catódica e a densidade de corrente anódica.

V(mV.s <sup>-1</sup> )	Epa (V)	Jpa ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	Epc (V)	Jpc ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	Epc - Epa	Jpc/Jpa
25	0,2	232	-0,2	-230	$\approx 0$	0,99
40	0,2	373	-0,2	-382	$\approx 0$	1,02
80	0,2	547	-0,2	-583	$\approx 0$	1,07

No presente caso verifica-se que a variação de velocidade de varrimento do potencial não influencia a posição dos picos (Epc e Epa), assim como o rácio entre a densidade de corrente catódica e densidade de corrente anódica se mantém, aproximadamente, igual a um.

*Estabilidade e reprodutibilidade*

Pretendeu-se com este ensaio observar a reversibilidade e estabilidade das reacções envolvidas neste processo. Os voltamogramas da figura 4.13 correspondem ao segundo e décimo ciclos, obtidos para uma membrana de espessura 280  $\mu\text{m}$ , após adição de NaCl e para uma velocidade de varrimento de 80mV.s<sup>-1</sup>.

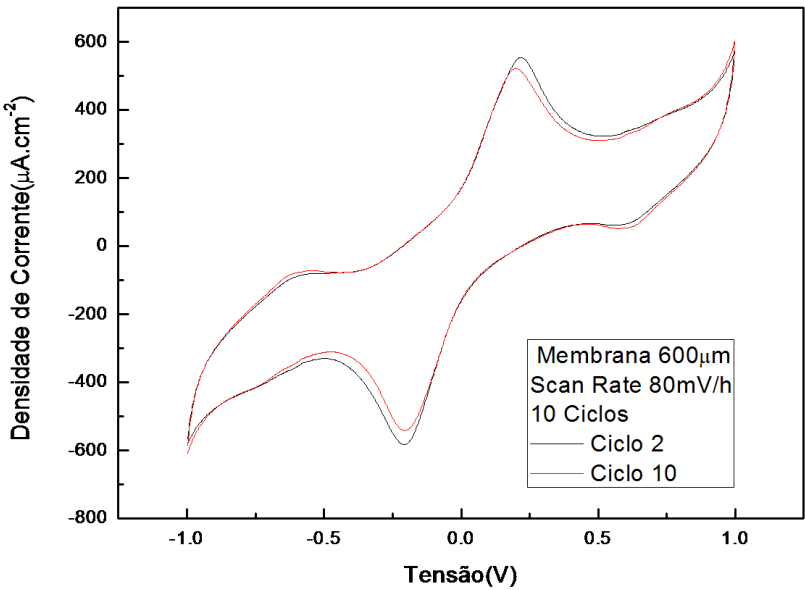


Figura 4.13. Voltamograma da membrana de PCL (espessura de 280  $\mu\text{m}$  e área de 1cm<sup>2</sup>) na presença de solução de NaCl, segundo e décimo ciclos.

A sobreposição dos picos redox nos voltamogramas do segundo e décimo ciclos é verificada porque, provavelmente, a transferência electrónica é acompanhada por uma transferência iónica, permitindo uma conservação da estrutura do polímero (Bard, 2001). Na figura 4.13 é verificada uma ligeira diminuição no valor de densidade de corrente dos picos catódico e anódico, devida à formação de um filme escuro nos eléctrodos originado pelo ataque dos cloretos (formação de  $\text{AuCl}_3$ ) o que provoca maior resistência à passagem de cargas. A morfologia das fibras não foi alterada pelo ensaio de voltametria cíclica, revelando que as membranas de PCL são estruturalmente estáveis. A preservação da morfologia das fibras é comprovada pela comparação das imagens de SEM das fibras antes e após voltametria cíclica, respectivamente figura 4.3 d) e figura 4.14.

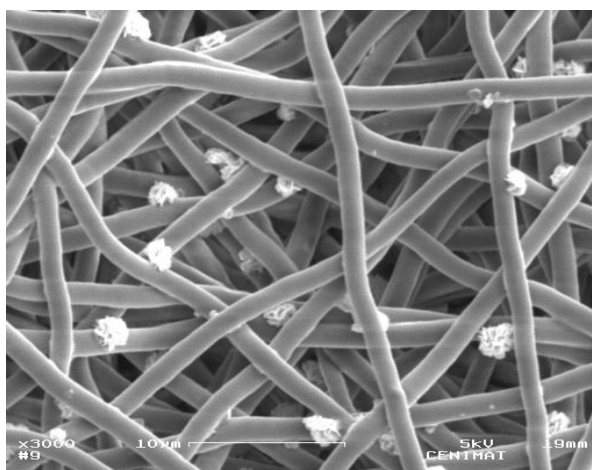


Figura 4.14. Imagem de SEM da membrana de PCL após ensaio de VC na presença de solução de NaCl.

#### 4.4.3.3 Espectroscopia de Impedância Electroquímica

A condutividade é uma propriedade eléctrica do material que se pode obter a partir de ensaios de espectroscopia de impedância. A presença de electrólitos (iões) no dispositivo e a morfologia da matriz polimérica são factores cruciais para o valor de condutividade, sendo por isso alvo de análise a sua influência. A transferência de cargas no seio da matriz de nanomicrofibras poliméricas depende da quantidade de iões presentes no separador (membrana), por isso o tempo de imersão na solução de NaCl é um factor determinante.

Na figura 4.15 apresenta-se o espectro de impedância para uma amostra de membrana de PCL com espessura de  $120\text{ }\mu\text{m}$  e área de  $1\text{cm}^2$  que foi **imersa na solução de NaCl por segundos**.

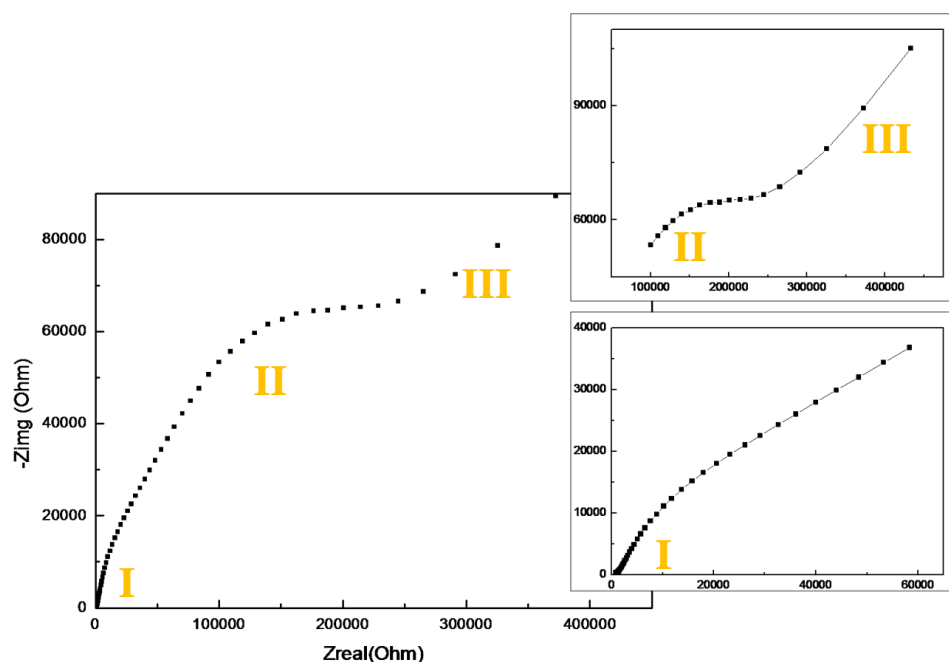


Figura 4.15. Gráfico de Nyquist para amostra da membrana de PCL imersa durante alguns segundos na solução de NaCl.

Na figura 4.16 esta representado o espectro de impedância para uma amostra de membrana de PCL com espessura de  $120\ \mu\text{m}$  e área de  $1\text{cm}^2$  que foi **imersa na solução de NaCl durante quinze minutos**.

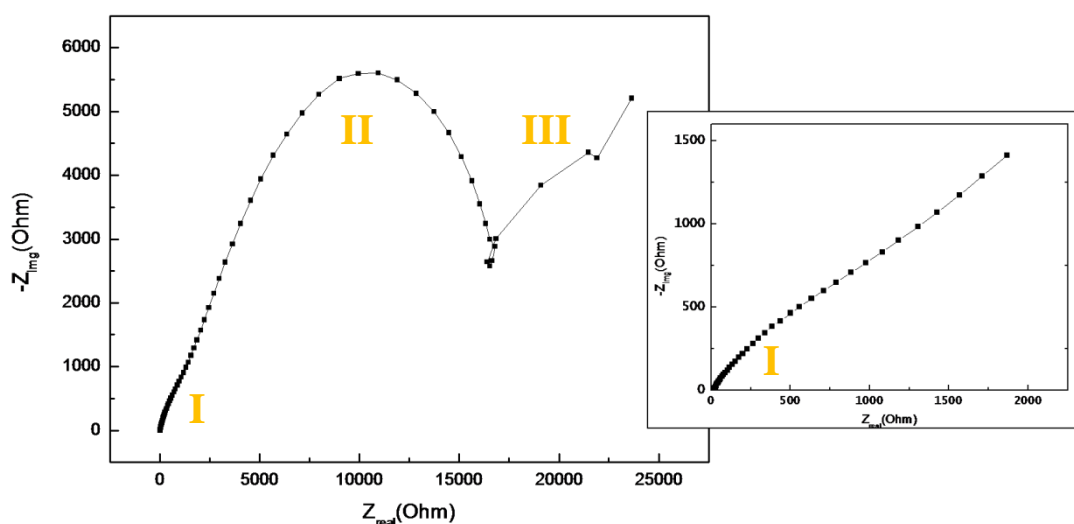


Figura 4.16. Gráfico de Nyquist para amostra da membrana de PCL imersa durante 15 minutos na solução de NaCl.

Na figura 4.17 apresenta-se o espectro de impedância para uma amostra de membrana de PCL com espessura de  $120\ \mu\text{m}$  e área de  $1\text{cm}^2$  que foi **imersa na solução de NaCl por seis horas**.

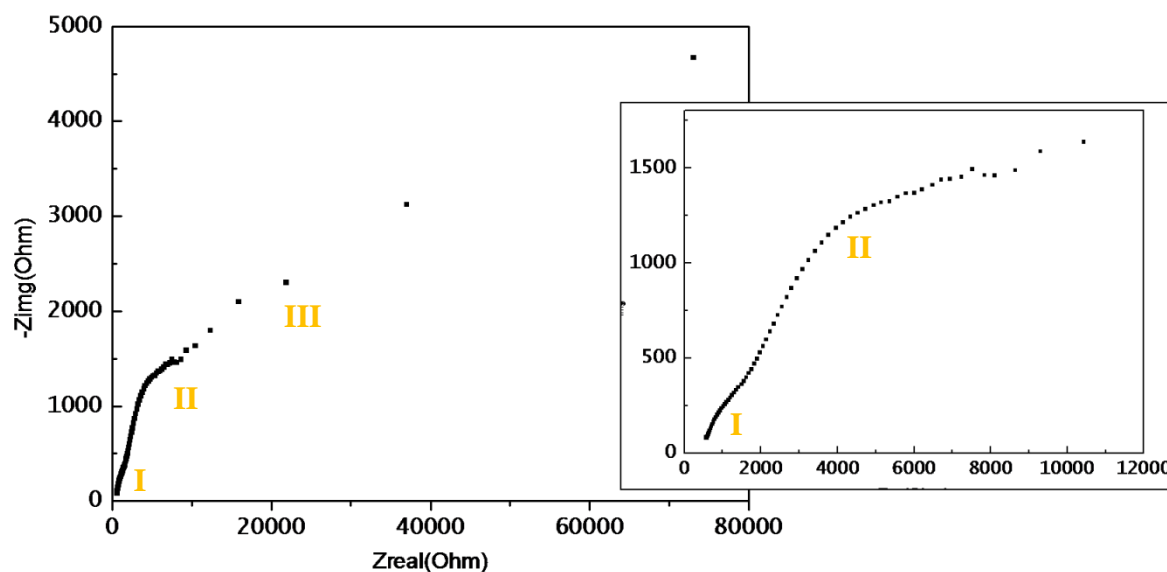


Figura 4.17. Gráfico de Nyquist para amostra da membrana de PCL imersa durante 6 horas na solução de NaCl.

A partir da comparação dos espectros de impedância obtidos para os vários tempos de imersão é possível retirar informações sobre as propriedades eléctricas da matriz polimérica na presença de solução de NaCl.

Nos espectros acima apresentados observa-se um comportamento repetitivo, sendo possível a distinção de três zonas distintas (figura 4.15, 4.16 e 4.17), que estão associadas a fenómenos característicos. Na zona I (altas frequências) observa-se uma linha a 45° que é típica de uma limitação capacitiva que está relacionada com gradientes de concentração (Bultel, et al., 2002). Também para baixas frequências (zona III) se observa uma limitação capacitiva que poderá estar relacionada com limitações de captura de cargas dos eléctrodos (resposta dos eléctrodos) ou interface entre eléctrodos e membrana (Bohn and Schober, 1999).

Nos espectros, a zona II (frequências intermédias) é caracterizada pela presença de um semicírculo ao qual está associado a resistência de transferência de cargas na membrana (movimento de iões no seio da matriz polimérica). Na tabela 4.8 apresentam-se os valores estimados das resistências, assim como os valores de condutividade calculados para cada um dos casos, através da equação 3.5.

Tabela 4.8. Valores das Resistências e Condutividades para os diferentes tempos de imersão da membrana com espessura 120 $\mu\text{m}$  e área 1 $\text{cm}^2$ .

Tempo de imersão	Segundos	15 minutos	6 horas
R (k $\Omega$ )	146	14	7
$\sigma$ (S. $\text{cm}^{-1}$ )	$5,7 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$

Com o aumento do tempo de imersão verifica-se uma diminuição dos valores de R e, consequentemente, um aumento dos valores de  $\sigma$  das membranas. Após um período de seis horas, no qual a membrana alcançou o seu limite de absorção, atinge-se um valor de condutividade igual a 12 $\text{mS.cm}^{-1}$ . O aumento das cargas móveis (iões) na estrutura da membrana implica que o dispositivo seja detentor de propriedades eléctricas adequadas para o desempenho electroquímico pretendido.

#### Tipo de Interface

Para se aferir a influência da morfologia da matriz polimérica na transferência de cargas realizou-se um ensaio com o filme denso de PCL. Uma amostra deste filme foi imersa na solução de NaCl, durante um período de 24h, para garantir que se obtém o inchamento máximo do filme, e assim haja absorção de iões.

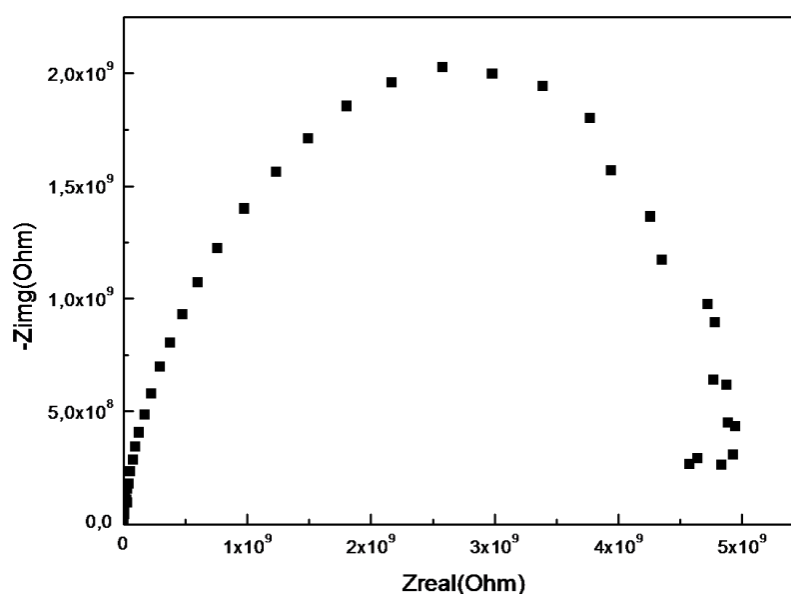


Figura 4.18. Gráfico de Nyquist para amostra de Filme Denso de PCL imerso durante 24 horas numa solução de NaCl.

Neste espectro, figura 4.18, encontra-se um semicírculo, do qual é possível deduzir o valor de resistência apresentado à transferência de cargas no filme. Recorrendo à equação 3.5, calcula-se a condutividade, tendo em consideração que amostra do filme denso de PCL possuía área aproximada de  $1\text{cm}^2$  e espessura  $7\mu\text{m}$ , tabela 4.9.

Tabela 4.9. Valores de Resistências e Condutividades para o Filme Denso após 24h de imersão (área  $1\text{cm}^2$  e espessura  $7\mu\text{m}$ ) e Membrana de PCL após 6 horas ( $120\mu\text{m}$  e área  $1\text{cm}^2$ ).

	Filme após 24h	Membrana após 6h
R(k $\Omega$ )	$5 \times 10^6$	7
$\sigma(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$1,4 \times 10^{-12}$	$1,2 \times 10^{-2}$

O valor de condutividade do filme denso é aproximadamente  **$10^{10}$  vezes menor** do que o valor de condutividade da membrana. A membrana de microfibras é bastante porosa levando à distribuição homogénea de iões no seio da matriz, para além disso possui também uma elevada área superficial. Estes dois atributos permitem um alto fluxo de iões melhorando o desempenho electroquímico. Tal facto reflecte-se numa resistência menor e numa condutividade maior.

## 4.5 Caracterização dos eléctrodos

Tendo em vista a aplicabilidade das membranas produzidas em dispositivos electroquímicos, foram depositados eléctrodos com potenciais electroquímicos distintos sob a forma de filme fino em ambas as faces da membrana produzida. Devido à diferença de potencial entre os eléctrodos, estabelecer-se-á um campo eléctrico entre estes, que proporciona a migração de cargas no interior da membrana (quanto maior for a diferença de potencial entre os eléctrodos mais fortemente são atraídas as cargas). Os materiais utilizados e possíveis combinações entre estes vão influenciar o comportamento electroquímico do dispositivo.

O primeiro passo para este processo relaciona-se com a escolha dos materiais para cátodo e ânodo. Um factor a ter em consideração na escolha dos materiais para os eléctrodos é a biocompatibilidade, porém tal não basta, uma vez que metais como platina, ouro e prata não obstante serem biocompatíveis, afiguram-se simultaneamente como uma opção dispendiosa. Posteriormente, para além de estudos electroquímicos, é necessária uma análise para se quantificar os efeitos da sua aplicação a longo prazo, o que implica estudos aprofundados de corrosão e biodegradabilidade e possíveis efeitos tóxicos para o organismo dos compostos formados.

### *4.5.1 Propriedades Morfológicas e Estruturais*

Neste pré-estudo os metais seleccionados para a formação dos eléctrodos via deposição térmica assistida por canhão de electrões foram a prata e o alumínio (figura 4.19). As vantagens da formação dos eléctrodos desta forma sobre a matriz de microfibras poliméricas estão relacionadas com a pequena quantidade de material utilizado, elevada área catalítica obtida e a preservação da flexibilidade e espessura reduzida do dispositivo.



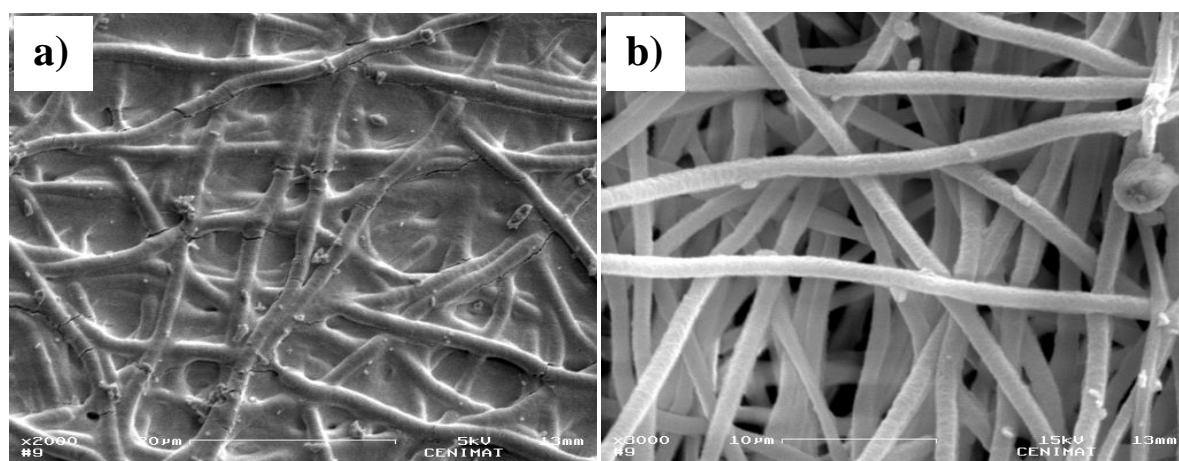


Figura. 4.19. Imagens de SEM das fibras revestidas com: a) prata (x 2000); b) alumínio (x 3000).

As imagens de SEM da figura 4.19 mostram que existe alteração da morfologia da matriz no caso da deposição da prata. Tal facto verifica-se uma vez que as fibras de PCL possuem um baixo ponto de fusão ( $60^{\circ}\text{C}$ ) e os metais nobres, neste caso a prata, utilizados têm ponto de fusão elevado o que implica que as partículas dos metais aquando da deposição sobre o substrato possuam temperatura superior a  $60^{\circ}\text{C}$ .

Todavia, tanto a sua espessura reduzida, como a sua elevada flexibilidade foram mantidas, não se verificando a ocorrência de curto-circuito o que demonstra que apenas as fibras superficiais estão revestidas, preservando assim a função de separador da membrana. Os eléctrodos criados formam um bom contacto eléctrico, uma vez que se verificou com o multímetro baixa resistividade, o que é imperativo para a recolha eficaz das cargas.

No caso particular do revestimento de alumínio, metal com ponto de fusão inferior, embora não seja biocompatível, verifica-se que reveste uniformemente as fibras superficiais da membrana de PCL produzida sem alterar a morfologia.

Via análise de perfilometria, os valores para a espessura dos filmes de alumínio e prata depositados sobre as fibras superficiais da membrana foram determinados, tabela 4.10.

Tabela 4.10. Valores das espessuras dos filmes de Al e Ag formados sobre as fibras superficiais da membrana de PCL produzida.

Material	Espessura (Å)
Alumínio	1500
Prata	2000

Tentou-se a deposição de óxido de vanádio,  $V_2O_5$ , pela deposição de evaporação térmica mas sem sucesso verificando-se a fusão das fibras.

Uma alternativa possível aos eléctrodos referidos até então foi a utilização de redes metálicas de espessura reduzida (tabela 4.11) e flexibilidade considerável (A-jinelectron, metaline®). Estas redes vêm colmatar a inexistência de porosidade após a formação dos eléctrodos pela técnica referida permitindo testar metais nobres que têm a função de colectar as cargas eléctricas, mas simultaneamente permitem manter a porosidade da matriz, o que é essencial para que o electrólito (fluido biológico) penetre na membrana, figura 4.20.

Tabela 4.11. Espessura de rede metálica AuNiCu.

Composição	Espessura (mm)
AuNiCu	$0,10 \pm 0,01$

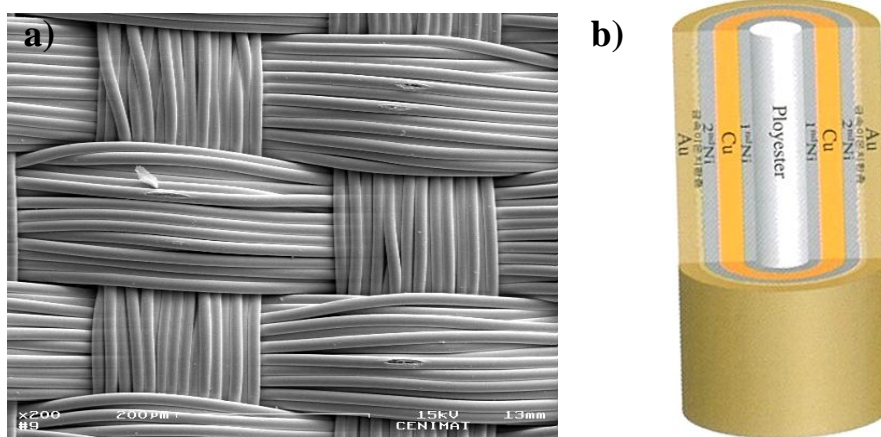


Figura 4.20. a) Imagem de SEM da Rede metálica de AuNiCu (x 200); b) esquema em corte da estrutura das fibras constituintes da rede (catálogo de A-jinelectron, metaline®).

## 4.6 Caracterização do dispositivo electroquímico

### 4.6.1 Propriedades electroquímicas

Constatou-se que, após a imersão da membrana de PCL numa solução salina há registo de reacções electroquímicas. Nestes estudos, utilizaram-se dois eléctrodos de ouro com a função de contactos. É necessário analisar o comportamento electroquímico do dispositivo construído, onde o cátodo será constituído pelo material que se reduz (receptor de electrões) e o ânodo pelo material que se oxida (doador de electrões). A estrutura e formação dos dispositivos testados apresentam-se esquematizados na figura 4.21.

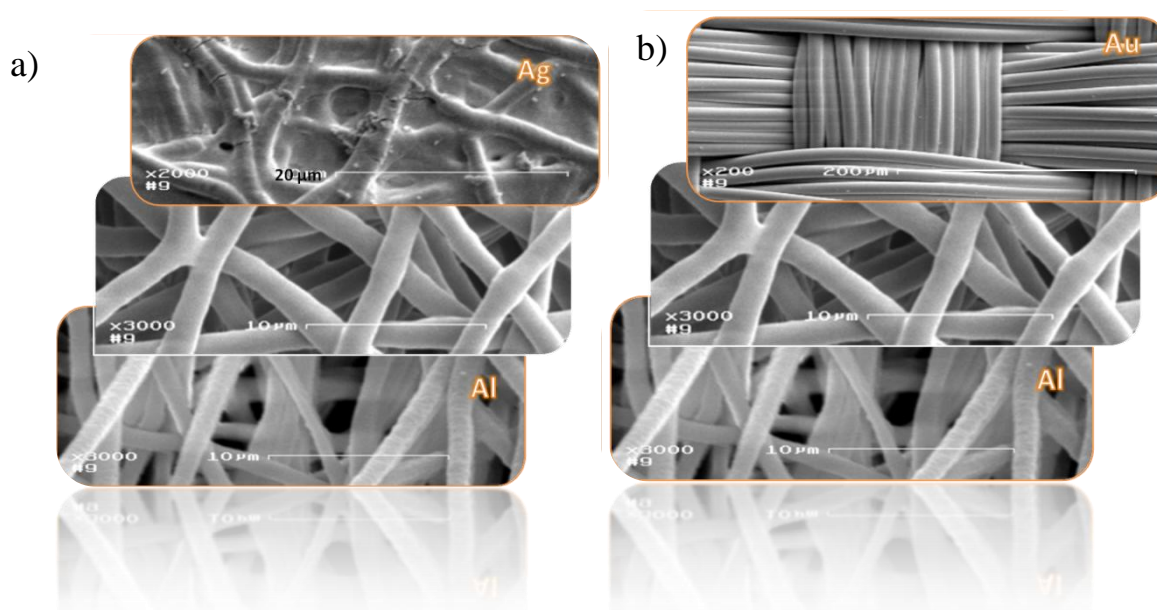


Figura 4.21. Esquema da formação dos dispositivos: a) Ag (x2000)/ membrana (x3000)/ Al (x3000); b) Rede AuNiCu (x200)/ membrana (x3000)/ Al (x3000).

O dispositivo foi imerso numa solução de NaCl 0,9% (p/p) por 10 segundos e posteriormente colocado entre dois eléctrodos de ouro que têm a função de contactos. Este conjunto, por sua vez, foi colocado na célula própria para os estudos electroquímicos (consultar figura 3.3).

#### 4.6.1.1 Ag (cátodo) /Membrana/Al (ânodo)

O voltamograma da primeira estrutura analisada está presente na figura 4.22 e é comparado com a estrutura que lhe serviu de base, uma membrana de PCL de 280 µm sob as mesmas condições. Durante este ensaio o eléctrodo de referência considerado é Ag e de trabalho é Al.

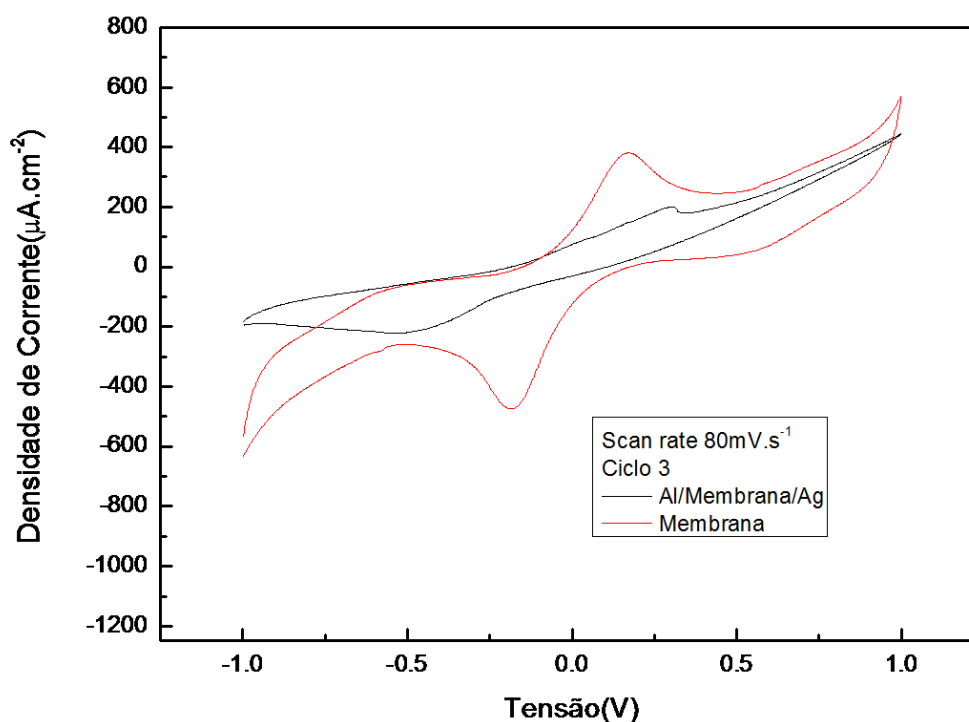


Figura 4.22. Voltamogramas do Ciclo 3 obtido para o dispositivo Ag/membrana  $280\text{ }\mu\text{m}/\text{Al}$  e membrana  $280\text{ }\mu\text{m}$ , sob a influência de *Scan rate* igual a  $80\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Os voltamogramas mostram que existe efectivamente uma diminuição da densidade de corrente quando são depositados estes eléctrodos, o que se previa devido à diminuição de porosidade, e maior dificuldade de penetração da solução no seio do dispositivo. Outra consequência está relacionada com o desaparecimento dos picos redox característicos da membrana, surgindo, ao invés desses, um pico anódico a  $0,3\text{ V}$  e pico catódico a  $-0,5\text{ V}$ . Possivelmente, estes picos surgem devido à reacção entre o eléctrodo de prata e os iões cloreto.

O facto de o eléctrodo formado não possuir porosidade, acrescenta uma maior resistência à transferência de cargas entre a membrana e este e mascara possíveis picos redox atribuídos a reacções no seio da matriz polimérica.

Para avaliar a estabilidade electroquímica observam-se os primeiros ciclos do voltamograma.

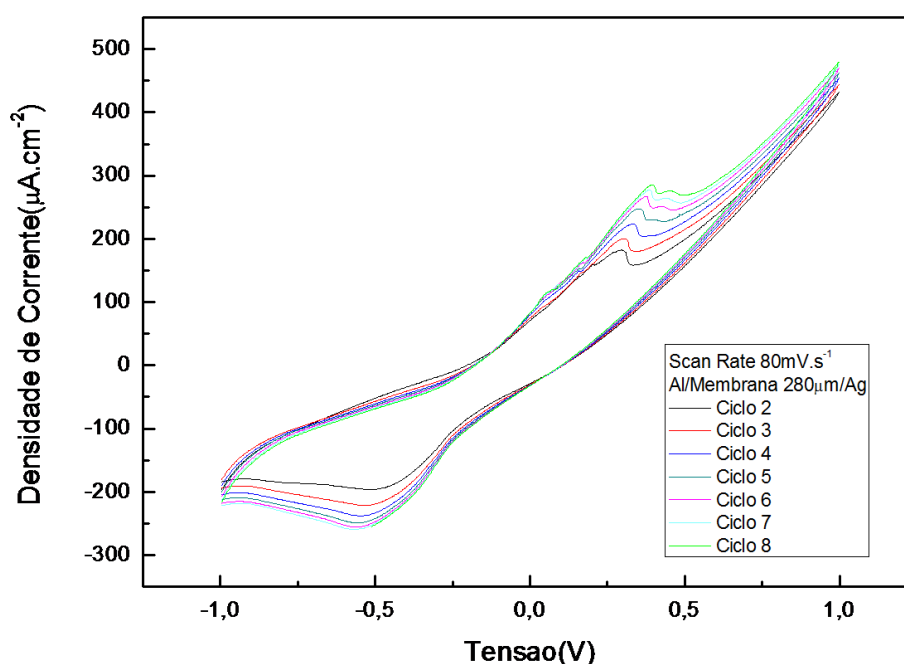


Figura 4.23. Voltamogramas do Ciclo 2 até ao ciclo 8 obtidos para o dispositivo Ag/membrana 280  $\mu\text{m}$ /Al.

Com os sucessivos ciclos constatou-se um aumento na densidade de corrente em ambos os picos, e que o pico anódico dá origem a dois picos distintos. Verifica-se igualmente um deslocamento gradual da posição dos picos no sentido de maior valor absoluto de tensão.

No ensaio seguinte testou-se a influência da redução de espessura do dispositivo na permeabilidade da solução e, consequentemente, no seu desempenho electroquímico.

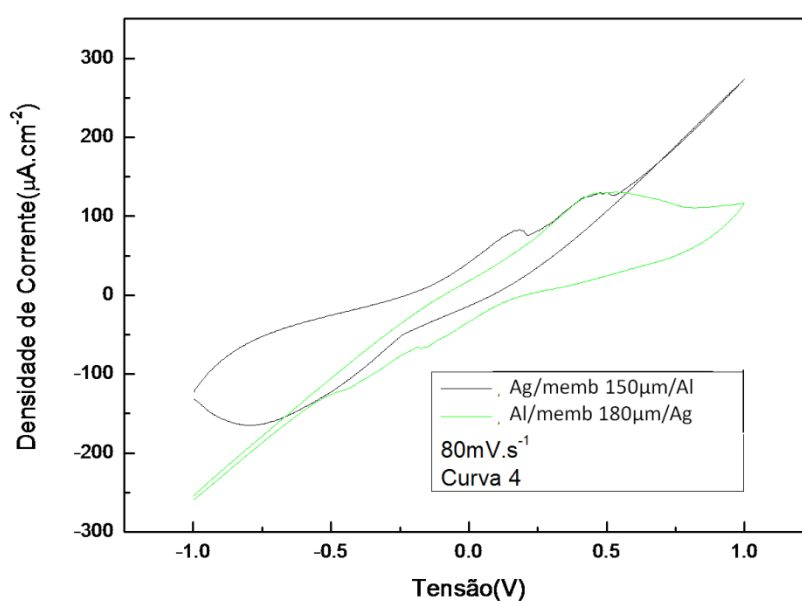


Figura 4.24. Voltamogramas do Ciclo 4 obtidos para dois dispositivos diferentes: Ag/membrana 150  $\mu\text{m}$ /Al e Al/membrana 180  $\mu\text{m}$ /Ag.

O voltamograma da figura 4.24 representa o quarto ciclo de estruturas em tudo idênticas às anteriores, exceptuando na constituição que é feita por membranas com espessuras menores. No caso da membrana com 180  $\mu\text{m}$  impôs-se a alteração da posição do eléctrodo de trabalho que passou a estar ligado a Ag e o de referência a Al.

No sentido directo do varrimento do potencial, a estrutura com a membrana de 150  $\mu\text{m}$  apresenta um pico anódico a 0,2V seguido de outro a 0,5V e um pico catódico a -0,7 V. Por sua vez, a estrutura com a membrana de 180  $\mu\text{m}$  apresenta um pico anódico a 0,5 V seguido de um pico catódico a -0,2 V e -0,4V.

Estes dispositivos, independentemente da posição e ligação dos eléctrodos de referência e trabalho, apresentam um pico a +0,2V ou -0,2V. Comparativamente ao dispositivo constituído com membrana de 280  $\mu\text{m}$ , é possível e provável que este pico seja um reflexo das reacções redox no seio da membrana uma vez que existe maior penetração dos iões no seio da membrana devido à sua reduzida espessura.

#### 4.6.1.2 Rede AuNiCu (cátodo) /membrana/ Al (ânodo)

A rede foi colocada sobre uma das faces da membrana e sobre a face oposta foi depositado alumínio, esta estrutura foi posteriormente imersa por segundos numa solução aquosa de NaCl e colocada na célula electroquímica.

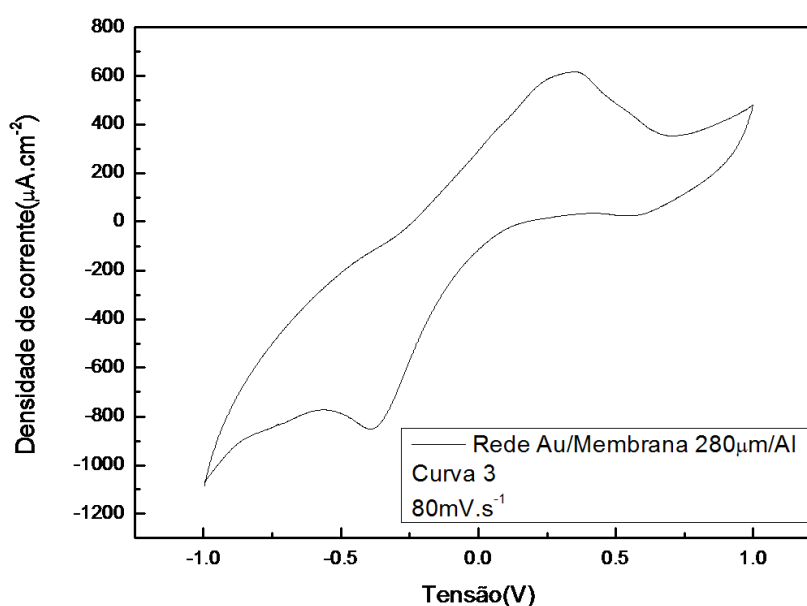


Figura 4.25. Voltamograma do Ciclo 3 obtido para o dispositivo AuNiCu/membrana 280  $\mu\text{m}$ /Al.

Na figura 4.25 observa-se no sentido directo do varrimento de potencial um pico anódico a 0,35 V e uma inflexão a 0,5V, seguido de um pico catódico a -0,45 V e uma inflexão a -0,7 V. É possível que os picos anódico e catódico estejam relacionados com a reacção entre o eléctrodo de ouro e os iões cloreto.

São atingidos valores de densidade de corrente na ordem dos  $600 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Para avaliar a estabilidade electroquímica observam-se os primeiros ciclos do voltamograma da figura 4.27.

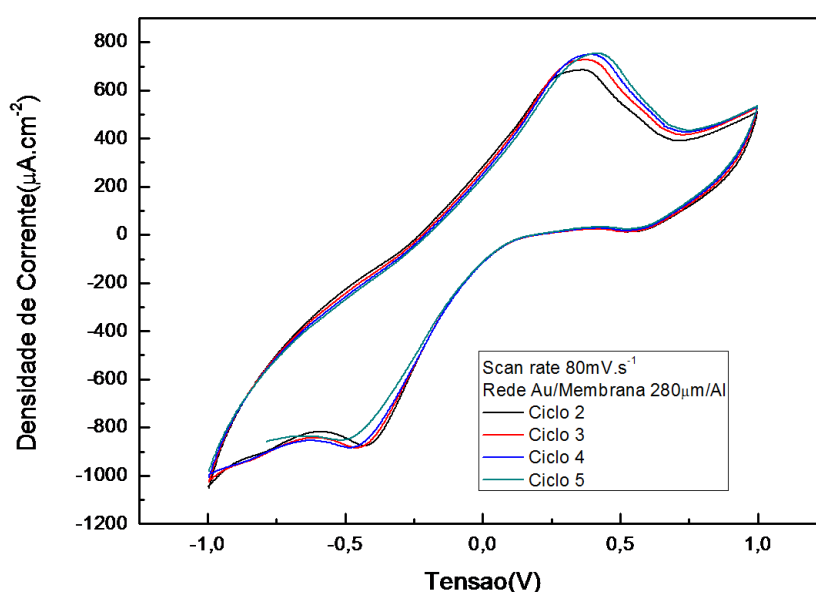


Figura 4.26. Voltamogramas do Ciclo 2 até ciclo 5 obtidos para o dispositivo AuNiCu/membrana/Al.

A figura 4.26 demonstra a relativa estabilidade electroquímica desta estrutura e comprova a reprodutibilidade dos ciclos. Na figura é visível a tendência de um deslocamento gradual da posição dos picos no sentido de maior valor absoluto de tensão.

Em síntese, são comparados num mesmo gráfico os terceiros ciclos dos dispositivos que se assumiram mais promissores simultaneamente com o separador que lhes serviu de base, figura 4.27.

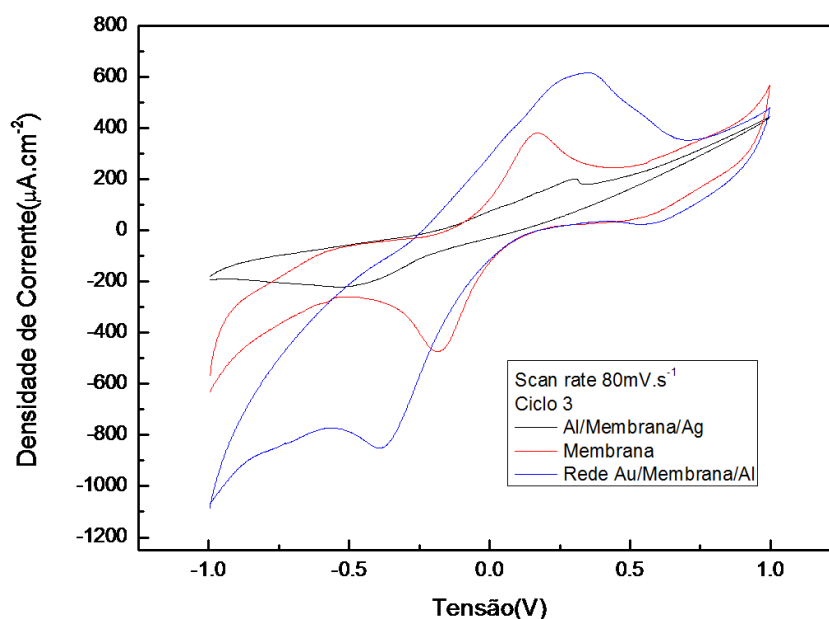


Figura 4.27. Voltamogramas do Ciclo 3 das estruturas consideradas.

Os valores mais promissores são da estrutura com a rede de ouro e alumínio depositado pela técnica de Evaporação térmica. A potência máxima deste dispositivo foi calculada assim como a tensão e corrente associadas como demonstrado na figura 4.28. A uma densidade de potência máxima a  $16,9 \mu\text{W.cm}^{-2}$  corresponde uma tensão igual a  $-0,1159 \text{ V}$  e corrente  $146 \mu\text{A}$  (para um dispositivo com  $1 \text{ cm}^2$  de área).

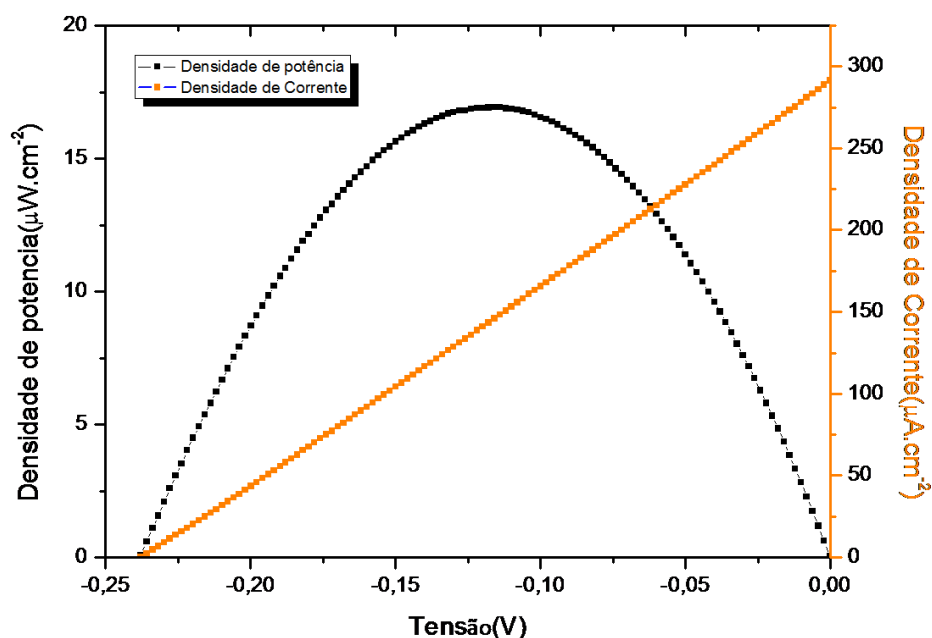


Figura 4.28. Densidade de Potência e de corrente para dispositivo AuNiCu/membrana  $280 \mu\text{m}/\text{Al}$ .



Partindo desta estrutura poder-se-á ponderar construir um dispositivo com elementos em série para aumentar o valor de tensão ou com elementos em paralelo para aumentar o valor de corrente.

#### 4.6.2 Considerações Finais sobre formação dos eléctrodos

Devido ao pouco tempo disponível para uma análise mais aprofundada sobre uma aplicação prolongada deste tipo de materiais (metais depositados sobre as fibras), optou-se por uma análise menos exaustiva do aspecto dos eléctrodos após terem sido submetidos a VC, figura 4.29.

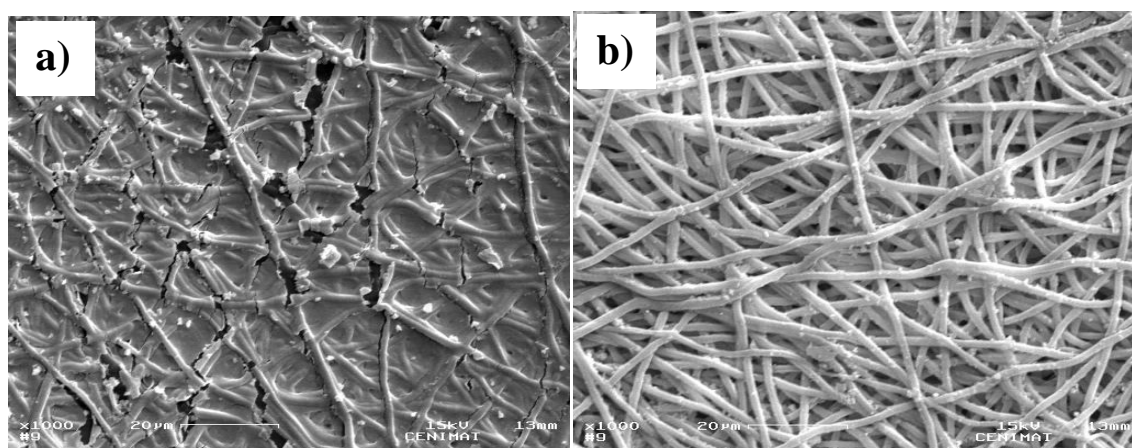


Figura 4.29. Imagem de SEM após VC de Membranas revestidas com eléctrodos de a) prata; b) alumínio.

A estrutura da membrana revestida com prata encontra-se danificada com modificações morfológicas muito acentuadas. Por outro lado, as membranas revestidas com alumínio não alteram a sua morfologia após VC, mas neste caso coloca-se o problema da biocompatibilidade. Refira-se, contudo que este é um estudo preliminar e o alumínio foi seleccionado por se tratar de uma escolha económica.

Uma possível alternativa aos metais é a utilização de polímeros condutores, biocompatíveis e biodegradáveis, sob a forma de matriz polimérica constituída por nano-microfibras (Nyström et al., 2009). Um ensaio preliminar foi realizado com vista a comprovar esta possibilidade. Preparou-se uma solução de PCL com 10% (v/v) pirrol (Py) e procedeu-se à produção de uma membrana por electrofiação, sob as mesmas condições de processo que a membrana PCL. Testou-se o desempenho electroquímico da nova membrana produzida, figura 4.30.

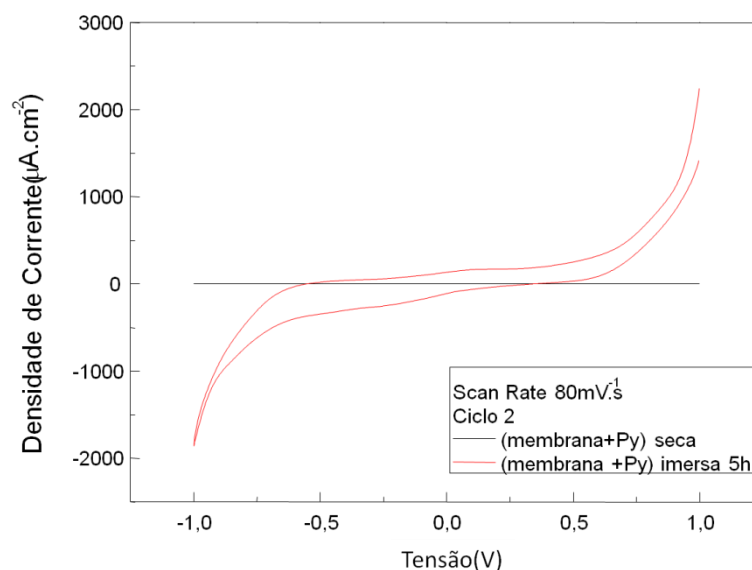


Figura 4.30. Voltamogramas do Ciclo 2 de Membrana (PCL+Py) seca e Membrana (PCL+Py) imersa numa solução salina durante cinco horas.

Tendo em consideração que este ensaio se trata de uma investigação preliminar, é possível, a partir da análise da figura 4.30, afirmar que a solução proposta é viável, alcançando valores de corrente muito elevados, próximos de 2 mA.

#### 4.7 Desenvolvimento de um protótipo

Testou-se uma possível aplicação da biobateria produzida sobre a pele suada. Para tal utilizou-se uma estrutura **constituída por uma amostra da matriz de fibras de PCL, com espessura de 280  $\mu\text{m}$  e dimensões de 1cm x 2cm, em que uma das faces foi revestida por um filme fino de Alumínio, enquanto na face oposta é colocada uma rede ultrafina constituída por AuNiCu.**

As medições de tensão e corrente foram efectuadas com um multímetro, colocando cada terminal do multímetro em contacto com os eléctrodos do dispositivo através de fios de carbono. Foram alcançados valores de tensão e densidade de corrente respectivamente iguais a 0,6 V e 1,8 mA.cm<sup>-2</sup>, figura 4.31 e 4.32.



Figura 4.31. Fotografia da medição do valor de tensão (V) do dispositivo, AuNiCu/ Membrana 280 $\mu$ m/ Al, sobre pele suada.

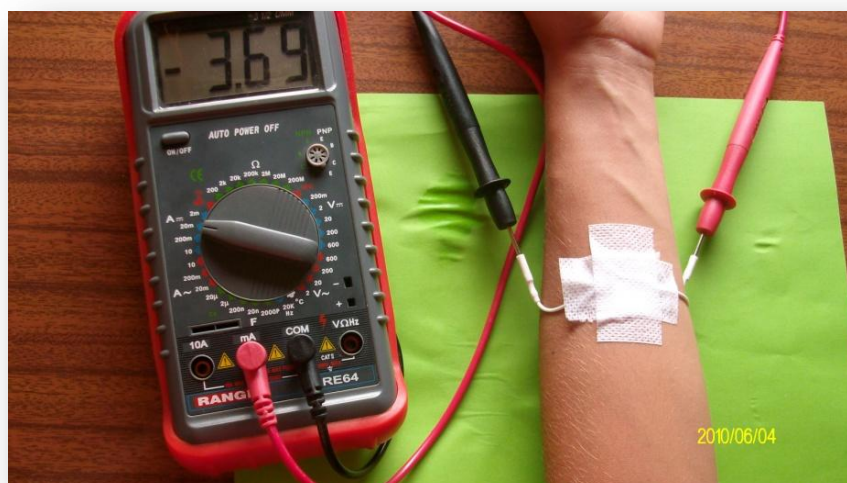


Figura 4.32. Fotografia da medição do valor de Corrente (mA) do dispositivo, AuNiCu/ Membrana 280 $\mu$ m/ Al, sobre pele suada.

## CAPÍTULO 5: Conclusão e Perspectivas Futuras

Este capítulo é composto pelas ilações finais e por algumas propostas para trabalhos futuros.

### 5.1 Conclusões

O presente projecto foi desenvolvido no âmbito de pesquisa de novos sistemas capazes de produzir energia eléctrica a partir de fluidos biológicos, que tenham capacidade de responder às necessidades de micro dispositivos electrónicos médicos implantáveis e biodegradáveis.

Este projecto visou o desenvolvimento e caracterização de uma biobateria capaz de gerar energia eléctrica a partir de electrólitos presentes nos fluidos biológicos.

A primeira fase da investigação incidiu sobre a produção e caracterização da matriz polimérica de PCL que constitui a base da biobateria.

Tendo em vista a produção desta matriz foi realizado um estudo de optimização da concentração de PCL no sistema de solventes, CM e DMF respectivamente a 75:25 % (v/v), de forma a determinar qual a concentração ideal para a produção de fibras por electrofiação. Determinou-se que a solução de concentração 13% PCL seria usada como solução base para o trabalho pois as fibras obtidas exibem diâmetros regulares sem quaisquer tipos de contas ou fibras fundidas. O diâmetro médio das fibras obtidas é  $1,53 \pm 0,11 \mu\text{m}$ . Concluiu-se que as condições óptimas de produção de fibras, com orientação e morfologia controlada e de reduzidas dimensões, correspondem a um caudal de aproximadamente  $1\text{ml.h}^{-1}$ , uma tensão igual a 15kV e uma distância aproximadamente igual a 10 cm.

As propriedades electroquímicas das membranas produzidas foram avaliadas a partir dos voltamogramas obtidos por voltametria cíclica onde foi possível identificar reacções redox que ocorrem no interior da matriz polimérica e também as interacções dos eléctrodos com a membrana.

Na presença de fluido biológico simulado (solução NaCl a 0,9% (p/p)), foi possível identificar dois picos, por volta de -0,2V e 0,2V, que correspondem a reacções de oxidação-redução nas cadeias poliméricas, provavelmente através dos grupos hidróxilo. A densidade de corrente associada a estas reacções aumenta com o aumento da espessura da membrana, o que corrobora o facto de estes picos corresponderem a reacções redox associadas à estrutura do polímero e não a outros fenómenos reaccionais. O aumento de densidade de corrente acontece

devido ao aumento da área superficial e, consequentemente, ao aumento dos sítios activos que promovem a ocorrência de reacções redox. O ensaio com filme denso de PCL confirma, igualmente, que as reacções electroquímicas são devidas às reacções redox que ocorrem à superfície das fibras, excluindo assim a possibilidade dessas reacções estarem associadas a fenómenos de oxidação-redução na interface da membrana com os contactos, uma vez que estas não acontecem no filme denso de PCL.

Por outro lado, o estudo da influência da velocidade de varrimento do potencial no comportamento electroquímico da membrana permitiu confirmar a reversibilidade do processo. Por sua vez, a reprodutibilidade foi verificada executando vários ciclos de voltametria observando-se que as reacções se mantêm.

A análise dos espectros de EIE evidenciou que o aumento das cargas móveis (iões) na estrutura da membrana implica maior valor de condutividade iónica. Esta é muito superior à obtida no filme denso, o que confirma a importância da elevada porosidade e área superficial da membrana no seu desempenho electroquímico.

A segunda fase do trabalho é referente à formação e caracterização dos eléctrodos da biobateria. Os metais seleccionados para a formação dos eléctrodos em ambas as faces da membrana, via EBPVD, foram a prata e o alumínio. Deste modo, apenas as fibras superficiais foram revestidas e estas tornam-se suficientemente condutoras para colectar os electrões gerados. Por outro lado, é alcançada a preservação da flexibilidade e espessura do dispositivo. Porém, durante a deposição ocorreu a fusão das fibras de PCL devido ao calor gerado pelo impacto dos átomos do metal na membrana. Como alternativa utilizaram-se redes metálicas de espessura inferior a 1mm e elevada flexibilidade.

O comportamento electroquímico das duas estruturas formadas, Ag/ Membrana/ Al e AuNiCu (rede) / Membrana/ Al, foi avaliado na presença de fluido biológico simulado. As estruturas apresentam comportamentos electroquímicos distintos, sendo os valores de corrente e tensão mais promissores os da estrutura AuNiCu (rede) / Membrana / Al. A potência máxima obtida foi  $16 \mu\text{W}.\text{cm}^{-2}$ .

Esta estrutura foi utilizada como protótipo com espessura de 280  $\mu\text{m}$  e dimensões de 1cm x 2cm. Ao colocar este dispositivo sobre a pele suada, obteve-se 0,6 V para a tensão de circuito aberto e  $1,8 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$  densidade de corrente de curto-circuito.

## 5.2 Perspectivas Futuras

Neste trabalho foi possível demonstrar a viabilidade da utilização de fibras de PCL na produção de um dispositivo electroquímico capaz de produzir energia a partir de biofluidos. No entanto, como este polímero para além de ser biocompatível (aprovado pela *US Food And Drug Administration* e amplamente utilizado em aplicações biomédicas) é também biodegradável, importa em futuros estudos, determinar a sua durabilidade na presença de diferentes biofluidos, assim como a respectiva influência nas propriedades electroquímicas dos dispositivos produzidos.

Foi também verificada neste trabalho a dificuldade na deposição de alguns materiais para a formação de eléctrodos, pela técnica EBPVD, pelo que, existe a necessidade de, em futuros estudos, encontrar alternativas a esta técnica, ou outros tipos de materiais que possuam potenciais electroquímicos compatíveis e que não causem tanto impacto na morfologia das fibras. Deste modo, é necessário investigar a integração de possíveis eléctrodos neste dispositivo, assim como um estudo para se quantificar os efeitos da sua aplicação neste caso (biobateria) a longo prazo.

Por fim, importam também estudos detalhados para uma optimização do dispositivo final envolvem:

- i) a combinação de várias estruturas e posterior avaliação do seu desempenho eléctrico (ensaio de carga/descarga) e electroquímico;
- ii) estudos aprofundados para os eléctrodos de corrosão, degradação, biodegradabilidade e de possíveis efeitos tóxicos para o organismo dos compostos formados;
- iii) a análise do comportamento electroquímico na presença de outros fluidos biológicos simulados mais complexos tais como, SBF – *simulated body fluid*;
- iv) testes de biocompatibilidade e estabilidade, de forma a avaliar os efeitos das biobaterias produzidas quando aplicadas em dispositivos implantáveis biodegradáveis.

O presente projecto resultou num sistema inovador capaz de suprir os requisitos energéticos de dispositivos médicos electrónicos de baixo consumo. **Esta tecnologia em aplicações para diagnóstico, monitorização e tratamento** pode contribuir para o incremento de “qualidade de vida” dos seres humanos





## Referências

---

- Agmon, N. (1995). The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letter*, 244, 456-462.
- Arora, P., Zhang, Z. (2004). Battery separators. *Chemical Review*, 104(10), 4419-4462.
- Baptista, A.C. (2009). *Produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de electrofiação*. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia, FCT-UNL.
- Baptista, A. C., Martins, J. I., Fortunato, E., et al. (2010). Thin and Flexible bio-batteries made of electrospun cellulose-based membranes. *Biosensors and Bioelectronics*.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc, United States of America.
- Beckel, D., Hütter, A. B., Harvey, A. et al. (2007). Thin films for micro solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 173, 325–345.
- Becker, H. (1997). *Organikum – Química Orgânica Experimental*. 2<sup>a</sup> Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Beckman Institute of the California Institute of Technology. (2001). *Introduction to FTIR*. Acedido em 17 Outubro de 2010, no Web site: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>.
- Bhardwaj, N., Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* 28, 325–347.
- Bhatia, D., Bairagi, S.G., Jangra, M. (2010). Pacemakers charging using body energy. *J. Bioall. Sci.*, 2, 51-54.
- Bohn, H. G., and Schober, T. (1999). Electrical conductivity of the High-temperature proton conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(4), 768-772.
- Bölgen, N. et al. (2005). In vitro and in vivo degradation of non-woven materials made of poly(ε-caprolactone) nanofibers prepared by electrospinning under different conditions. *J. Biomater. Sci. Polymer*, 16(12), 1537–1555.
- Bourzac, K. (2010). Dissolvable devices make better medical implants. *Technology Review*, 113 (3), 58-59. Acedido em 17 Outubro de 2010, no Web site: <http://www.technologyreview.com/biomedicine/25086/>.



Bultel, Y., Genies, L., Antoine, O., Ozil, P., Durand, R. (2002). Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 527, 143-155.

Chang, C., Tran, V.H., Wang, J., et al. (2010). Direct- Write Piezoelectric Polymer Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency. *Nano Letters*, 10, 726-731

Davis, J. R. (2003). *Handbook of materials for biomedical devices*, Chapter 3. ASM International, United States of America.

DEKTAK Surface Profilometer Standard Operating Procedures.

Ding, Y., Wang, Y., Li, B. et al. (2010). Electrospun hemoglobin microbelts based biosensor for sensitive detection of hydrogen peroxide and nitrite. *Biosensors and Bioelectronics* 25, 2009–2015.

Edwards, S. L., Mitchell, W., Matthews, J.B. et al. (2004). Design of nonwoven scaffold structures for tissue engineering of the anterior cruciate ligament. *Autex Research Journal*, 4(2).

Egerton, R. F. (2005). *Physical Principles of Electron Microscopy: An introduction to TEM, SEM and AEM*. Springer Science, United States of America.

Franco, P.Q., Silva, J.C., Borges, J.P. (2010). Produção de fibras de Hidroxiapatite por electrofição. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 22, (1/2), 57-64.

Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E. et al. (2005). Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer*, 46, 4799–4810.

Hansen, B., Liu, Y., Yang, R., et al. (2010). Hybrid Nanogenerator for Concurrently Harvesting Biomechanical and Biochemical Energy. *ACSNano*, 4(7), 3647–3652

Iowa State University, Materials Science and Engineering Dept. (2010). *What is the SEM?* Acedido em 17 Outubro de 2010, no Web site: <http://mse.iastate.edu/microscopy/>.

Ivnitski, D., Branch, B., Atanassov, P., Apblett, C. (2006). Glucose oxidase anode for biofuel cell based on direct electron transfer. *Electrochemistry Communications*, 8, 1204–1210.

Jian, F. et al. (2008). Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, 53(15) 2265-2286.

- Johnston, H., Sourirajan, S. (1972). Mark Houwink Constants for Some Cellulose Acetate-Organic solvent Systems. *Journal of applied polymer science*, 16, 3375-3380.
- Kerzenmacher, S., Ducre, J., Zengerlea, R., Stettina, F. (2008). Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells. *Journal of Power Sources*, 182, 1-17.
- Kim, D.- H., Kim, Y.- S., Amsden, J. (2009). Silicon electronics on silk as a path to bioresorbable, implantable devices. *Applied Physics Letters*, 95.
- Kim, Y. S., Nam, S. H., Shim, H. - S. et al. (2008). Electrospun bimetallic nanowires of PtRh and PtRu with compositional variation for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 10, 1016–1019.
- Kuwahara, T., Oshima, K., Shimomura, M. et al. (2007). Properties of the Enzyme Electrode Fabricated with a Film of Polythiophene Derivative and its Application to a Glucose Fuel Cell. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 2947–2953.
- Latham, R., Linford, R., Schlindwein, W. (2004). Biomedical applications of batteries. *Solid State Ionics*, 172, 7-11.
- Lee, K. B. (2006). Two-step activation of paper batteries for high power generation: design and fabrication of biofluid- and water-activated paper batteries. *J. Micromech. Microeng.*, 16, 2312–2317
- Li, D., Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: reinventing the Wheel? *Ad. Mater.*, 16 (14).
- Linden, D., Reddy, T. B. (2002). *Handbook of Batteries*. 3<sup>rd</sup> edition, McGraw-Hill Handbooks, United States of America.
- Ma, Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S.(2005). Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of Membrane Science*, 265, 115-123.
- Mobarakeh, L. G., Prabhakaran, M. P., Morshed, M. et al. (2008). Electrospun poly( $\epsilon$ -caprolactone)/gelatin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Biomaterials* 29, 4532–4539.
- Monk, P. (2001). *Fundamentals of Electro- Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom.

- Morrison, R. (1996). *Química Orgânica*, Capítulo 17.13<sup>a</sup> edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Nysröm, G., Razaq, A., Strømme, M. et al. (2009). Ultrafast All-Polymer Paper-Based Batteries. *Nano Letters*, 9, 3635–3639
- Patila, A., Patila, V., Shin, D.W. (2008). Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials Research Bulletin*, 43, 1913–1942.
- Pham, Q. P., Sharma, U., Mikos, A. G. (2006). Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Engineering*, 12(5).
- Pushparaj, V., Shaijumon, M., Kumar, A. et al. (2007). Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *PNAS*, 104(34), 13574-13577.
- Ramakrishna, S. et al. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*, Chapter 1. World Scientific Publishing, Singapore.
- Ramakrishna, S., Fujihara, W., Teo, W.-E. et al. (2006). Electrospun nanofibers: solving global issues. *materialstoday*, 9(3), 40-50.
- Ramanavicius, A., Ramanaviciene, A. (2009). Hemoproteins in Design of Biofuel Cells. *Fuel Cells*, 09 (1), 25–36.
- Reneker, D. H., Yarin, A. L. (2008). Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49, 2387-2425.
- Seshan, K. (2002). *Handbook of Thin Film Deposition: Processes and Technology*, Chapter 1. 2<sup>nd</sup> edition, Noyes Publication, United States of America.
- Sill, T.J., Recum, H. (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29, 1989-2006.
- Sinha, V. R. et al. (2004). Poly-ε-caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. *International Journal of Pharmaceutics*, 278, 1-23.
- Teo, W. E., Ramakrishna, S. (2006). A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 17, R89–R106.

University of Texas At El Paso. (2010). *CdTe- Based Solar cell Project: Fabrication Facilities and Techniques*. Acedido a 20 Outubro de 2010: <http://www.ece.utep.edu/research/cdte/Fabrication/index.htm>.

Vaddirajua, S., Tomazosb, I., Burgess, D. J. (2010). Emerging synergy between nanotechnology and implantable biosensors: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1553–1565.

Vázquez, M. I., Lara, R., Benavente, J. (2008). Chemical surface, diffusional, electrical and elastic characterizations of two different dense regenerated cellulose membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* 328, 331–337.

Verma, D., Katti, K., Katti, D. (2005). Experimental investigation of interfaces in hydroxyapatite/polyacrylic acid/polycaprolactone composites using photoacoustic FTIR spectroscopy. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 77A(1), 59-66.

Vidinha, R. J. F. (2008). *Misturas poliméricas ternárias para a produção de nanofibras destinadas a aplicações cutâneas*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica, FCT-UNL.

Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry*. 2<sup>nd</sup> edition, Wiley- VC, United States of America.

Wu, L., Huang, C., Woo, J. et al. (2009). Hydrogen Bonding: A channel for protons to transfer through Acid-Base Pairs. *J. Phys. Chem. B.*, 113, 12265-12270.

Xu, S., Qin, Y., Xu, C. et al. (2010). Self-powered nanowire devices. *Nature nanotechnology*, 5, 366-373.

